



Mémoire de Master

Présenté par :

- SAIDI AMIRA
- SLIMANI ASMA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Thème :

**Etude de l'effet des additifs sur la cinétique des alliages
binaires et ternaires à base de Zinc**

Soutenue le : 27 octobre 2020.

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^{me} Ait Braham Leila	Chimie	Présidente
M ^{me} Meddouri Malaaz	Chimie	Examinatrice
M ^{me} Ait Ahmed Nadia	Chimie	Promotrice
M ^{me} Aliouane Nabila	Génie des procédés	Co-encadreur

2019-2020

Remerciements

D'abord nous remercions Dieu de nous être venu en aide pour que nous puissions aboutir à la réussite.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude et reconnaissance à notre encadreur M^{me} Ait Ahmed Nadia d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à notre disposition tous les moyens qui nous ont permis de mener à terme cette étude ainsi que pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Nous n'oublierons pas de remercier Mme Aliouane Nabila en sa qualité de co-encadreur pour son aide.

Nos remerciements vont également aux membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail.

Enfin, Merci à tous nos collègues et enseignants que nous avons eu le plaisir de côtoyer durant notre cursus au sein de l'université de Bejaia.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à :
Mes très chers parents qui m'ont toujours
encouragé et soutenue durant mes
études et leurs sacrifices pour m'offrir un
climat de travail agréable ;
À Mes sœurs et Mes frères;
À tous mes amis et surtout à ma binôme Asma ;

S.AMI RA

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à :
Mes très chers parents qui m'ont toujours
encouragé et soutenue durant mes
études et leurs sacrifices pour m'offrir un
climat de travail agréable ;
À Mes sœurs et Mes frères ;
À tous mes amis et surtout à ma binôme Amira;

S.ASMA

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Abréviations	
Introduction général	1
Chapitre I : Recherche Bibliographique	
I.1. Introduction	4
I.2. Généralités sur les alliages	4
I.2.1. Définition de l'alliage.....	4
I.3. Les alliages semi-conducteurs	4
I.3.1. L'alliage binaire.....	4
I.3.2. L'alliage ternaire.....	4
I.4. Formation des alliages	5
I.5. Electrodeposition des alliages	5
I.5.1. Différents types de codéposition.....	7
I.6. Influence des différents facteurs sur l'électrodeposition	8
I.6.1. Nature du métal à déposer.....	8
I.6.2. Température	9
I.6.3. Agitation.....	9
I.6.4. pH de la solution.....	9
I.6.5. Densité du courant.....	10
I.6.6. Composition de l'électrolyte.....	10
I.6.7. Temps d'électrolyse.....	10
I.6.8. La concentration de l'électrolyte.....	11
I.6.9. Les additifs.....	11
I.7. Généralités sur les additifs	11
I.7.1. Classification des additifs.....	11
I.7.2. Mécanisme d'action des additifs.....	12
1. Blocage surface.....	12
2. Adsorption réactive.....	13
3. Complexations en solution.....	13
I.7.3. Effet des additifs.....	13
I.7.3.1. Effet affineurs-brillanteurs des additifs.....	13

I.7.3.2. Effet nivelant des additifs.....	14
I.8. Généralités sur le Zinc et ses alliages.....	14
I.8.1. Généralité sur Zinc.....	14
I.8.2. Propriétés physiques et chimiques du Zinc.....	14
I.8.3. Principe de l'utilisation du zinc.....	15
I. 8.4. Les alliages du Zinc.....	16
A. Exemple d'un alliage binaire Zn-X	16
1. Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn.....	16
2. Les alliages Zn-Al.....	17
B. Exemple sur les Alliage ternaire à base de Zinc.....	19
Références bibliographiques.....	21

Chapitre II : Techniques Expérimentales

II.1. Introduction.....	24
II.2. Dispositif expérimental.....	24
II.2.1. Conditions expérimentales.....	24
II.2.2. Montage et appareillage électrochimique.....	24
II.2.2.1. Cellule électrochimique.....	25
II.2.2.1. 1. Les électrodes.....	26
II.2.2.1. 2. Milieu électrolytique.....	28
II.3. Méthodes d'élaboration des alliages par voie électrochimique.....	28
II.3.1. La voltampérométrie cyclique (vc).....	28
II.3.2. Chronoampérométrie.....	33
II.3.3. La chronopotentiométrie.....	35
II.4. Méthodes les plus utilisés pour la caractérisation des alliages.....	35
II.4.1. Diffraction de rayon X(DRX).....	35
II.4.1.1. Principe d'analyse.....	35
II.4.1.2. Définition des angles de rotations et appareille de DRX.....	36
II.4.1.3. Raies de diffraction des rayons.....	38
II.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	38
II.4.3. Spectre d'impédance électrochimique(SIE).....	40
II.4.3.1. Principe.....	40
Références bibliographiques.....	43

Chapitre III : Synthèses des travaux réalisées dans la littérature

Introduction.....	47
III.1. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition.....	47
III.2. Etude cinétique par voltammétrie cyclique.....	47
III.2.1.Effet des additifs :(gélatine et AS).....	47
III.2.2. L'effet de la température.....	51
III.2.3. L'effet de la densité de courant.....	51
III.3. Caractérisation des dépôts.....	51
III.3.1.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB.....	52
III.3.2.Analyse par diffraction des rayons X.....	53
III.3.3. Résistance à la corrosion.....	54
III.3.4.Mesure par impédances électrochimique.....	56
III.3.5. L'épaisseur et la dureté des revêtements.....	57
Références bibliographiques.....	58
Conclusion générale.....	59

Liste des Figure :

Figure I.1. Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 , M_2 à partir d'une courbe de polarisation cathodique à une densité de courant i et un potentiel E	7
Figure I.2. diagramme de pourbaix de zinc.....	16
Figure I.3 : performances anticorrosion des alliages Zn-Z au brouillard salin en fonction de la température.....	17
Figure II.1 : Montage globale de l'installation	25
Figure II.2 : Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse	26
Figure II.3 : Schéma d'une électrode au calomel saturé	27
Figure II.4 : exemple d'une électrode de travail (Acier inoxydable.....	27
Figure II.5: l'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques	29
Figure II.6 : voltammogramme $i=f(E)$ converti en $i=f(t)$	32
Figure II.7 : courbe théoriques $E_{corr}=f(\text{temps})$	33
Figure II.8 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).....	34
Figure II.9 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h , k et l	36
Figure I.10 : définition des angles rotation	37
Figure I. 11 : photo d'un appareil de DRX et définition des différentes rotations.....	38
Figure I.12 : schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage	40
Figure II.13 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	41
Figure II.14 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique.....	42
Figure.III.1.a. Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Ni sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, $pH= 3,5$; $T=30C^\circ$, $V=10 \text{ mV s}^{-1}$	48
Figure.III.1.b : Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Co sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, $pH= 3,5$; $T=30C^\circ$, $V=10 \text{ mV s}^{-1}$	49
Figure.III.1.c : Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Ni-Co sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, $pH= 3,5$; $T=30C^\circ$, $V=10 \text{ mV s}^{-1}$	50
Figure.III.2 : Les densités du courant partiel de Zn, Ni et Co en fonction de la densité du courant appliqué, $pH = 3,5$ et $T = 30 C^\circ$ sur l'acier de surface de 25 cm^2	52

Figure.III.3 : Images MEB des alliages à des densités de courant optimisées(a)Zn-Ni ($i=30 \text{ mA cm}^{-2}$), (b) Zn-Co ($i=20 \text{ mA cm}^{-2}$) et (c) Zn-Ni-Co ($i=40 \text{ mA cm}^{-2}$) **53**

Figure.III. 4 : diffractogramme des rayons X de Zn-Ni ($i =30 \text{ mA cm}^{-2}$), Zn-Co ($i =20 \text{ mA cm}^{-2}$) et de l'alliage Zn-Ni-Co ($i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$) sur l'acier **54**

Figure.III. 5 : Spectres de Nyquist des revêtements de Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co, chacun déposé à ses paramètres de traitement optimaux..... **57**

Liste des tableaux :

Tableau (I.1) : Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de Zn	15
Tableau (I.2) : teneur en pourcentage des éléments d'alliages Zn-Al 55%	18
Tableau (I.3) : la teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Zamak	18
Tableau (I.4) : regroupe les différentes teneurs en pourcentage des éléments d'alliage kayem.	19
Tableau III.1: composition et conditions des bains optimisés pour l'électrodéposition de Zn.....	47
Tableau III.2 : Les effets de la densité du courant sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté de revêtement de Zn-Ni, ainsi que sur leurs caractéristiques de corrosion.....	54
Tableau III.3 : Les effets de la densité du courant appliqué sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté des revêtements de Zn-Co, ainsi que sur leurs caractéristiques de corrosion	55
Tableau III. 4 : Les effets de la densité du courant sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté des revêtements de Zn-Ni-Co, et sur leurs caractéristiques de corrosion	55

Liste des abréviations :

E : potentiel.

E° : potentiel standard.

i : densité courant

$^\circ\text{C}$: Celsius.

pH : potentiel à hydrogène.

A : ampère.

S: seconde.

g: gramme.

C: Colomb.

cm: centimeter.

K: Kelvin.

mol: mole

V: volte.

ENH : électrode normal à hydrogène.

m : mètre.

W : watt.

CE : contre électrode.

ET : électrode de travail.

pt : platine.

ECS : électrode ou calomel saturé.

ESM : électrode ou sulfate mercurieux.

vc : La voltampérométrie cyclique.

RC : Rendement en courant.

E_{corr} : Potentiel de corrosion.

3D : tridimensionnelle.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : microscopie électronique à balayage

SIE : Spectre d'impédance électrochimique.

Hz : hertz.

AC : Alternative curent.

DC : Direct curent.

AS : Acide sulfanilique

mA : milliampère

L : litre.

CR : vitesse de corrosion

μm : micromètre.

μA : microampère.

EF : l'effet Faradique.

Introductions Générale

Introduction générale

L'électrodéposition des métaux et alliages est largement utilisée dans de nombreux secteurs, avec des avantages distincts par rapport à la plupart des autres technologies de revêtement [1].

L'alliage binaire déposé Zn-M, où M est un métal du groupe du fer (Fe, Co ou Ni), présentant des propriétés améliorées par rapport au Zn pur [2,3]. Les revêtements Zn-Ni et Zn-Co ont été formés par la codéposition [4, 5-10] et par impulsions [6,11].

La résistance à la corrosion des alliages Zn-M dépendait significativement de la concentration de M dans le revêtement [12]. L'utilisation des additifs de bains spécifiques s'est également révélée bénéfique en ce qui concerne la résistance à la corrosion, même pour de faibles teneurs en M [13]. Il a été observé que l'alliage ternaire Zn-Ni-Co est caractérisé par une résistance à la corrosion améliorée par rapport au Zn-Ni binaire et aux alliages Zn-Co [14,15]. Le terme codéposition a été inventé par Abner Brenner [16] pour décrire un processus de dépôt électrochimique dans lequel le métal le moins noble est déposé préférentiellement sous la plupart des conditions de placage. Ce comportement est généralement observé en codéposition de métaux du groupe du fer, ou en codéposition d'un métal du groupe du fer avec Zn ou Cd. Lors du dépôt d'alliages Ni-Zn, par exemple, ajouter l'ion à la solution augmente la vitesse de dépôt de l'autre métal [1]. Plusieurs modèles ont été suggérés pour expliquer la codéposition de l'alliage Zn-M [17-19].

Egalement, dans ces travaux de recherche, différents additifs ont été ajoutés à des bains pour électrodéposer les éléments Zn, Ni et Co afin d'obtenir des alliages de type Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co par voie électrochimie ; la gélatine et l'AS (acide sulfanilique, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$).

L'objectif de ce travail est d'élaborer par électrodéposition des alliages binaires et ternaires à base de zinc puis d'étudier l'effet de additifs sur leurs propriétés, vu la crise sanitaire de Covid 19 on n'a pas pu faire la partie expérimentale, alors on s'est limité à décrire les travaux cités dans la littérature sur ce sujet.

Pour cela nous avons structuré ce mémoire de la manière suivante :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le processus d'électrodéposition des métaux, alliages et des additifs.
- ✓ Le second chapitre comporte les méthodes et les différentes techniques utilisées pour l'électrodéposition des alliages binaires et ternaires.

Introduction générale

- ✓ Une étude comparative des résultats cités dans la littérature sont présentés dans le Troisième chapitre.
- ✓ Enfin nous terminons par une conclusion générale.

Références bibliographiques :

- [1]. N. Eliaz, E. Gileadi, C.G. Vayenas (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, New York, 42 (2008) 191.
- [2]. R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani, C.R. Tomachuk, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1088.
- [3]. Z.L. Wang, Y.X. Yang, Y.R. Chen, *J. Corros. Sci. Eng.* 7 (2005) 18.
- [4]. A.B. Velichenko, J. Portillo, X. Alcobé, M. Sarret, C. Müller, *Electrochim. Acta* 46(2000) 407.
- [5]. G.Y. Li, J.S. Lian, L.Y. Niu, Z.H. Jiang, *Surf. Manteau. Technol.* 191 (2005) 59.
- [6]. R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, A. Kaliničenko, R. Juškėnas, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 900.
- [7]. M.S. Chandrasekar, S. Srinivasan, M. Pushpavanam, *J. Solid State Electrochem.* 13(2009) 781.
- [8]. R. Ramanauskas, R. Juškėnas, A. Kaliničenko, L.F. Garfias-Mesias, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 416.
- [9]. J.B. Bajat, S. Stanković, B.M. Jokić, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 755.
- [10]. J. Mahieu, K. De Wit, C.-B. De Cooman, A. De Boeck, *J. Mater. Eng. Effectuer.* 8 (1999) 561.
- [11]. J.Y. Fei, G.D. Wilcox, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2693.
- [12]. L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadri, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 574.
- [13]. R. Albalat, E. Gómez, C. Müller, M. Sarret, E. Vallés, J. Pregonas, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 635.
- [14]. M.M. Younan, T. Oki, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 537.
- [15]. M.M. Abou-Krishna, H.M. Rageh, E.A. Matter, *Surf. Manteau. Technol.* 202 (2008) 3739.
- [16]. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. II, Academic Press, New York, 1963.
- [17]. M.E. Bahrololoom, D.R. Gabe, G.D. Wilcox, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C144.
- [18]. S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 671.
- [19]. R. Valotkienė, K. Leinartas, D. Virbalytė, E. Juzeliūnas, *Chemija* 12 (2001) 236.

Chapitre I
Recherche bibliographique

I.1. Introduction :

Ce premier chapitre est consacré à une description générale sur les alliages. Tout d'abord, nous intéressons à la définition et à la formation des alliages, nous décrivons aussi quelques généralités sur l'électrodéposition et son principe, Puis nous résumerons les différents paramètres influençant l'électrodéposition des alliages. Enfin nous terminerons ce chapitre par des exemples sur les alliages binaires et ternaires à base de zinc.

I.2. Généralités sur les alliages :

I.2.1. Définition de l'alliage :

Le besoin technologique de nouveaux matériaux ayant des caractéristiques et des propriétés spéciales a conduit à l'idée de mélanger des matériaux pour avoir ce qu'on appelle «alliage». Un alliage est donc un mélange homogène construit de deux ou plusieurs matériaux. Au début, les constituants du mélange se sont limités aux métaux, mais à cause du développement rapide des techniques de la croissance cristalline, le mélange s'est étendu à d'autres matériaux y compris les semi-conducteurs et la technologie a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires, quaternaires et pentaires. L'alliage nous offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et en optoélectronique.

I.3. Les alliages semi-conducteurs :

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants qui les forment. En combinant deux différents éléments ou plus à l'aide d'une des techniques de croissance, on obtient un alliage binaire, ternaire, quaternaire...etc. Cet alliage se cristallise dans la même structure que ses constituants et a un paramètre de maille très voisin.

I.3.1. L'alliage binaire :

La combinaison de deux éléments A et B forme l'alliage binaire AB. Les quatre alliages binaires qui constituent notre alliage quaternaire sont : ZnCu, ZnNi,.....etc.

I.3.2. L'alliage ternaire :

En associant deux alliages binaires AB et AC, on obtient un alliage ternaire. On distingue deux types d'alliages ternaires selon la disposition de la concentration :

- Un alliage ternaire anionique AB_xC_{1-x}
- Un alliage ternaire cationique $A_xB_{1-x}C$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x qui représente la concentration d'atomes du troisième élément (le remplaçant) qui remplace un nombre x d'un des deux autres constituants [il en reste $(1-x)$ atomes de l'élément remplacé]. Par conséquent, on aura de nouvelles propriétés structurales et électroniques pour le nouveau matériau obtenu.

I.4. Formation des alliages :

Les alliages sont obtenus par fusion deux ou plusieurs éléments. Donc, pour réaliser un alliage il faut chauffer les deux métaux afin d'atteindre leur point de fusion, la chaleur entraîne des défauts dans la matière dus à l'augmentation de l'excitation des atomes. Ces défauts permettent la substitution et les insertions des éléments alliés dans le métal de base. Les deux éléments sont en train de se mélanger.

Selon que l'on ait des insertions ou des substitutions on distingue deux types de solutions solides. On parlera de solutions solides d'insertion quand les atomes alliés sont suffisamment petits pour s'intégrer dans les sites vacants. On aura des solutions solides de substitution lorsque les atomes alliés se substituent aux atomes constituant la maille du cristal [1].

Les critères qui favorisent la formation de solution solide sont donnés par Hume Rothery, appelés les 4 règles de Hume Rothery [2], Hume Rothery a établi que la microstructure d'un alliage dépend de la taille des atomes de composant (règle de facteur de taille), et les structures cristallines (règle de structure) aussi bien que de la concentration d'électrons de valence (règle de valence) et les différences électrochimiques (règle d'électronégativité) [2].

I.5. Electrodeposition des alliages :

Pour que deux ou plusieurs éléments soient réduits simultanément à l'interface de l'électrode, il est nécessaire qu'ils se trouvent sous formes ioniques tel qu'ils aient un même potentiel de déposition. Ainsi, ce potentiel dépend du potentiel d'oxydoréduction des éléments chimiques. Pour rapprocher les potentiels d'oxydoréduction, diverses solutions peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'agents complexant (inorganiques alcalins et organiques) ou d'additifs (organiques et minérales).

➤ **Principe de la codéposition :**

La théorie de la codéposition de deux ou plusieurs métaux est intéressante, car actuellement dans l'ingénierie et la technologie prennent en charge le remplacement des métaux individuels par leurs alliages [3], ce processus est applicable dans les dépôts électrolytiques.

L'électrodéposition des alliages est un processus par rapport ou dépôt des métaux individuels. L'électrocristallisation des alliages résulte d'une Co-déposition d'où deux métaux pouvant cristalliser dans une des phases du diagramme de phases.

En particulier, la déposition simultanée de deux métaux M_1 , M_2 , à partir d'une solution simple de leurs sels métalliques, est possible uniquement à des potentiels d'oxydoréduction des éléments chimiques [3] :

$$E(M_1) = E^\circ(M_1) + \frac{RT}{nf} \ln a(M_1) + \eta(M_1) \quad (\text{I.1})$$

$$E(M^2) = E^\circ(M^2) + \frac{RT}{nf} \ln a(M^2) + \eta(M^2) \quad (\text{I.2})$$

Si les potentiels de décharge des deux couples métalliques à déposer sont trop éloignés, le dépôt simultané de deux métaux est difficile, en effet il sera difficile dans ce cas de trouver un point de fonctionnement cathodique commun pour la réduction simultanée des deux ions métalliques. Pour rapprocher les potentiels. Diverses solutions peuvent être envisagées. Deux méthodes ont été proposées par Brenner [4] pour rapprocher ces potentiels. La première méthode consiste à modifier le rapport des concentrations des deux métaux, notamment en réduisant la concentration de l'élément métallique le plus noble. La deuxième méthode consiste à utiliser des agents complexants, ce qui conduit à la formation de liaisons stables.

Le potentiel de dépôt présente un rôle important dans le processus de codéposition des métaux. D'après les courbes de polarisation dans **la figure(I.1)**, la codéposition de deux métaux M_1 , M_2 , est possible au potentiel E avec un courant total $i = i_1 + i_2$, les métaux M_1 , M_2 sont déposés avec une fonction de courant de (i_1/i) et (i_2/i) respectivement.

Le potentiel de dépôt de l'alliage est alors donné par la relation suivante [5] :

$$E = E(M^1) + E(M^2) = [E^\circ(M^1) + \frac{RT}{nf} \ln a(M^1) + \eta(M^1)] + [E^\circ(M^2) + \frac{RT}{nf} \ln a(M^2) + \eta(M^2)] \quad (\text{I.3})$$

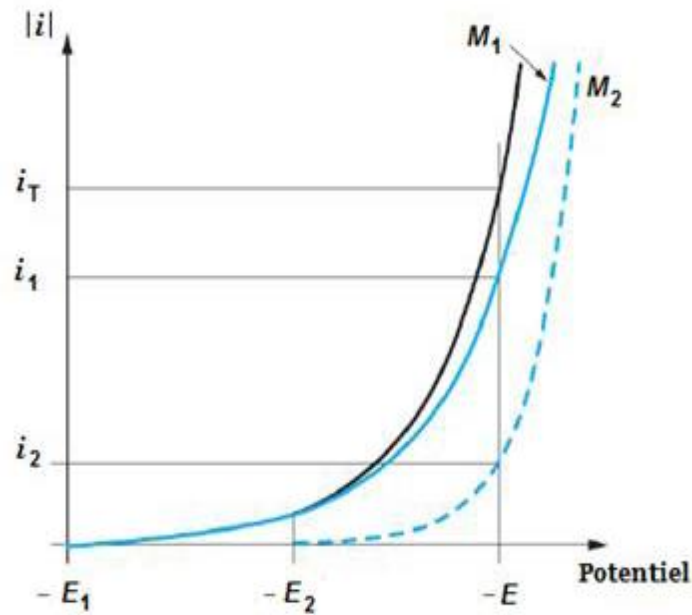


Figure I.1. Représentation de la codéposition de deux métaux M_1 , M_2 à partir d'une courbe de polarisation cathodique à une densité de courant i et un potentiel E [5]

I.5.1. Différents types de codéposition :

Les bains en eux-mêmes ne présentent aucune caractéristique spécifique. C'est le processus de dépôt qui caractérise chacun des types de codéposition à l'exception de la codéposition à l'équilibre. Il existe cinq modes de codéposition que l'on classe suivant l'influence de certains facteurs [6].

a) Codéposition régulière :

La codéposition régulière des métaux se produit le plus souvent dans les bains contenant des sels simples lorsque les potentiels de dépôt sont éloignés l'un de l'autre, et plus particulièrement les bains contenant des agents complexants [7-15]. Pour des bains électrolytiques contenant des sels de métaux ayant des potentiels d'équilibre éloignés, la codéposition régulière est également possible [10, 16-18].

b) Codéposition irrégulière :

Contrairement au phénomène de la codéposition régulière, la codéposition irrégulière est observée lors de l'utilisation des bains électrolytiques contenant des couples métalliques dont les potentiels thermodynamiques sont très rapprochés. Les métaux au cours de leur réduction forment des composés intermédiaires ou des solutions solides. Dans ce cas, les

facteurs cinétiques et thermodynamiques jouent un rôle important dans la détermination de la composition de l'alliage.

c) Codéposition à l'équilibre :

Ce type de codéposition est réalisable pour des faibles surtensions, les systèmes électrochimiques considérés se trouvent légèrement éloignés de leurs état d'équilibre (potentiels thermodynamiques d'équilibre).

d) Codéposition anormale :

La codéposition anormale est généralement rencontrée lors de l'électrodéposition en alliage du groupe du fer (Fe, Co et Ni). Dans lesquels le métal le moins noble est déposé de façon préférentielle, la concentration de ce métal dans l'alliage est plus élevée que dans la solution d'électrolyte. C'est le cas, de l'électrodéposition d'alliages suivants : Fe-Ni [19], Fe-Co [20], Zn-Co [21], Zn-Ni [22], Zn-Fe [23], et Ni-Co [24].

e) Codéposition induite :

Certains métaux ne peuvent se déposer qu'en présence d'autres éléments, à titre d'exemple le molybdène ou le tungstène qui peuvent se déposer facilement en présence d'un métal du groupe de fer, le cobalt ou le nickel [25,26], Dans ce type de codéposition, on peut obtenir un dépôt préférentiel de l'élément, et l'alliage obtenu est plus noble que les éléments provoquant la codéposition.

I.6. Influence des différents facteurs sur l'électrodéposition :

La structure du dépôt dépend de la nature du bain, de la nature du métal de base et la nature du substrat à déposer.

I.6.1. Nature du métal à déposer :

La structure d'un dépôt dépend du métal et des conditions d'électrolyse. Andropov classe les métaux en trois groupes suivant La structure, leur attitude à donner des dépôts plus au moins fins [27].

- ✓ Le premier groupe correspond aux métaux qui se déposent avec de très faible surtension et des Densités de courant élevées donnent des dépôts grossiers, citons :
Ag, Pb, Sn, Hg.
- ✓ Le second correspond aux métaux qui donnent des dépôts grossiers mais compacts :
Cu, Zn, Cd [28].

- ✓ Le troisième est celui qui donne des dépôts très fins : Fe, Co, Ni.
- ✓ Les dépôts du troisième groupe s'accompagnent d'une surtension importante et il est indispensable de Considérer la décharge simultanée de l'hydrogène et la théorie du blocage des centres actifs.

I.6.2. Température :

L'intérêt d'une élévation de température est donc d'accroître le maximum admissible de densités de courant. En effet, elle augmente aussi bien les vitesses de réactions électrochimiques que celle de diffusion. Ce qui permet l'élaboration de solutions plus concentrées. Dans le cas où le dépôt s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, le rendement faradique pourrait être modifié. L'élévation de la température à ses limites dont la principale est bien, entendue, l'ébullition de la solution. Certains bains peuvent, à une température pas trop élevée, se décomposer. Certains autres, qui contiennent des agents organiques, ne supportent pas les températures supérieures à 35°C. Il faut même prévoir de les refroidir lorsqu' ils s'échauffent par effet joule, ce qui se produit, parfois, l'été lors du travail au tonneau [29]. Selon [30] le grand intérêt d'élévation de température est essentiellement d'élever les vitesses des dépôts.

I.6.3. Agitation :

Au cours de l'électrolyse, sa concentration diminue au niveau de la cathode, il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser la concentration afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion [31].

I.6.4. pH de la solution :

Les ions hydrogène jouent un rôle important lors d'électrodéposition des métaux, surtout ceux qui se déposent aux potentiels très électronégatifs. Dans ces conditions, le dégagement d'hydrogène est important, par conséquent, le rendement du courant diminue.

Elle influe, énormément, sur le processus cathodique. Selon [32] la polarisation augmente avec la diminution du pH. Aux valeurs basses de pH la structure est plus fine. Les auteurs l'expliquent par le pouvoir inhibiteur de l'hydrogène adsorbé sur la surface d'électrode. Ainsi, plus l'acidité du milieu est grande plus le rendement de courant est petit.

Le dégagement d'hydrogène influe, non seulement, sur le rendement du courant mais, aussi, sur la structure et les propriétés physico-chimiques des dépôts.

I.6.5. Densité du courant :

Lors de l'électrodéposition, la densité du courant influe sur la structure des dépôts. Aux basses valeurs, les variations de concentration près de l'électrode n'ont aucune incidence sur le processus d'électrodéposition, la croissance de germes cristallins à lieu plus facilement. Et les dépôts sont obtenus sous forme de gros cristaux. Aux grandes valeurs, les variations près de la cathode deviennent tellement sensibles que la concentration des ions métalliques s'annule à la surface de l'électrode créant un nouveau centre de cristallisation.

La structure cristalline fine du dépôt apparaît lors de l'augmentation de la densité du courant [29]. Cependant au-delà de la valeur de cette augmentation on atteint le courant limite de diffusion et le dépôt obtenu est sous forme de poudre ou dendrite car il y a croissance accélérée sur des sites bien déterminés, sur lesquels le courant se répartit d'une façon non uniforme. Par conséquent le rendement du courant chute puisque le potentiel se déplace vers les valeurs de dégagement d'hydrogène et apparition d'hydroxyde par suite d'appauvrissement en ions d'hydrogène. L'accumulation d'hydroxyde à la cathode peut être la cause d'empoisonnement du dépôt cathodique, ce qui favorise sa fragilisation et sa forte porosité. Lors de l'électrodéposition, la densité maximale du courant doit être limitée à une valeur optimale dépendant des conditions d'électrolyse (concentration du sel d'un métal électrodéposés et d'autres sels, pH, température, agitation, etc....).

I.6.6. Composition de l'électrolyte :

La structure d'un dépôt varie avec la concentration des espèces électroactives, l'existence de complexes la nature et la concentration des anions et indifférents.

I.6.7. Temps d'électrolyse :

Le temps d'électrolyse a une relation avec la qualité du dépôt, selon la loi de FARADAY :(I.3)

$$m = I \cdot t \cdot \frac{M}{n f} \quad (I.3)$$

Avec :

I : Intensité de courant(A).

t : Temps d'électrolyse (s).

M : Masse atomique de métal (g).

n : Nombre d'électrons échangés.

F : Constante de faraday 96500 C.

m : Masse théorique de dépôt (g). [33]

Dans l'électrodéposition des métaux le temps d'électrolyse influe sur le rendement cathodique.

I.6.8. La concentration de l'électrolyte :

L'augmentation de concentration conduit à une meilleure microcristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents.

En effet, si la concentration augmente le nombre d'ions devient plus grand, la vitesse de leur décharge croit et cela favorise le dépôt des grains.

Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent [34].

I.6.9. Les additifs :

Les additifs sont utilisés pour changer les conditions d'électro cristallisation et les propriétés des dépôts électrolytiques. Dans l'électrodéposition. Les uns permettent d'obtenir des dépôts brillants, les autres diminuent la tension superficielle à l'interface métal/solution et facilitent le décollement d'hydrogène gazeux [35].

I.7. Généralités sur les additifs:

La plupart des solutions utilisées dans l'électrodéposition de métaux et d'alliages contiennent un ou plusieurs additifs inorganiques ou organiques qui ont des fonctions spécifiques dans le processus de dépôt. Ces additifs affectent les processus de dépôt et de formation de cristaux sous forme d'adsorbats sur la surface de la cathode, et conduisent à des modifications importantes des propriétés affilées aux dépôts.

I.7.1. Classification des additifs :

Les additifs peuvent être classés selon leur nature en additif organique ou inorganique.

A. Additifs organiques :

Les effets des additifs organiques sur les dépôts électrolytiques sont très forts et très variables. Ils exercent un effet inhibiteur fort s'ils sont adsorbés sur le métal et s'ils ne montrent pas d'affinité avec l'eau.

Cette adsorption est fonction de la nature et de la dimension des molécules, mais le critère déterminant est sans doute la structure électronique. Souvent les additifs organiques ont plusieurs rôles et leur classification est une indication de leur effet principal [36].

B. Additifs inorganique :

Les additifs inorganiques peuvent être des espèces cationiques ou anioniques :

-Espèces cationiques non réductibles à la cathode et présentant des effets très faibles tel que : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , etc.

-Espèces anioniques qui peuvent modifier la double couche et par conséquent la surtension de transfert de charge en l'activant (Cl^- , Br^- , I^-) ou en l'inhibant (BF_4^- , NH_2SO_2^- , ClO_4^-) [36].

I.7.2. Mécanisme d'action des additifs : [37, 38]

Malgré la grande diversité des additifs, une revue bibliographique permet de distinguer trois types de mécanismes, l'additif peut agir soit par :

1. Blocage surface :

L'additif s'absorbe sur la surface et bloque totalement certains sites de transfert de charge. En présence d'additif, la constante cinétique globale n'est pas modifiée. Cependant la réaction se fait sur une aire réduite. Le mécanisme de cristallisation n'est pas modifié mais la quantité des espèces électroactives réduites est directement fonction du taux de recouvrement q de l'additif. Ce paramètre est lui-même fonction de la nature du substrat ; de l'affinité de chaque molécule avec la surface (pour des raisons soit géométriques, soit électronique), de pH, du potentiel imposé de la température, etc.

2. Adsorption réactive :

L'additif s'absorbe à la surface et modifie la cinétique de réaction sur certains sites. Outre la réduction avec la constante cinétique, k la molécule d'additif peut ralentir ou accélérer la réaction de réduction, une seconde constante est introduite qui confère à la réaction une constante cinétique globale :

$$K = k' + k(1 - q) \quad (\text{I.4})$$

L'additif peut agir sur la constante cinétique selon les cas par modification du potentiel d'Helmholtz, par effet de plantage (catalyse), par modification de tension interraciale. Il y a deux principaux facteurs qui déterminent l'adsorption : le substrat et les facteurs d'adsorbat. Les facteurs de substrat incluent la densité électronique, l'emplacement de la bande d et la forme des orbitales électroniques, du substrat. Les facteurs d'adsorbat incluent l'électronégativité et la forme des orbitales d'adsorbat. Le phénomène d'adsorption est basé sur l'énergie d'adsorption : l'énergie de l'interaction adsorbat-surface, il y a deux types d'adsorption : adsorption chimique et adsorption physique. Dans l'adsorption chimique, les forces attractives chimiques d'adsorption agissant entre le substrat et l'adsorbat ou les électrons sont partagés et /ou transférés. Dans l'adsorption physique, les forces physiques d'adsorption de type van der Waals, ou des forces électrostatiques pures agissant entre la surface et l'adsorbat, il n'y a aucun transfert ou partage électronique.

3. Complexations en solution :

L'additif complexe l'espèce électroactive en solution dans ce cas c'est l'étape de décomplexation qui introduit une nouvelle constante cinétique avant la formation de l'adate.

I.7.3. Effet des additifs :

I.7.3.1. Effet affineurs-brillanteurs des additifs :

Ces additifs interviennent soit à la surface de la cathode soit en solution. Effectivement, certains affineurs-brillants vont s'adsorber à la surface de l'électrode. Ceux-ci permettent d'augmenter le nombre de sites de germination ou bien au contraire de bloquer les sites actifs de croissance (ralentissement de la cinétique de dépôt). Dans d'autres cas, ces affineurs brillants sont des agents complexants. Les additifs complexants permettent de former un complexe avec l'ion métallique diminuant ainsi la concentration en ions métalliques libres, ce qui permet de décaler le potentiel de réduction dans le domaine cathodique et donc augmenter la surtension et la vitesse de germination afin d'obtenir un affinement de microstructure[39]. Les additifs complexants peuvent dans certains cas faciliter l'adsorption de l'ion métallique à la surface de la cathode, agissant comme un pont ionique ; le transfert d'électrons peut se faire sans l'étape de décomplexation.[40,41].

I.7.3.2. Effet nivelant des additifs :

L'élimination des irrégularités de surface est l'un des effets macroscopique intéressants apporté par les additifs est l'« effet nivelant »[42]. Ces additifs permettent d'inhiber certains sites présents à la surface de la cathode et en particulier le point haut de la cathode (surface convexe) .le dépôt du métal s'effectue dans les cavités (surface concave) car les agents nivelant ne s'adsorbent pas dans les creux. Il s'en suit alors un certain nivellement du dépôt [43].

I.8. Généralités sur le Zinc et ses alliages :

I.8.1. Généralité sur Zinc :

Le mot zinc vient de l'allemand « zinke » qui signifie pointe en français. Même s'il ne représente que 0,012% de la croûte terrestre, il est présent dans l'eau, le sol et l'air ; de plus il est une composante essentielle et indispensable du corps humain. le zinc est dans la nature habituellement associé à d'autres métaux tels que le cuivre et le plomb des siècles avant d'être découvert sous sa forme 'pure', le minerai de zinc était connu à l'état d'alliage avec le cuivre et l'étain . parmi ces composés, citons : l'oxyde de zinc ZnO (blanc de zinc ou blanc de neige), le chlorure ZnCl₂ , le sulfure ZnS (blende), le sulfate ZnSO₄[44].

I.8.2. Propriétés physiques et chimiques du Zinc :

Ce métal est de couleur blanche bleuâtre dont la masse volumique est de 7g/cm³ à 682.5K, sa masse atomique et numéro atomiques est de 65.37 g/mol 30 respectivement, c'est un métal très oxydable, son degré d'oxydation est (+2) .le potentiel standard du couple Zn⁺²/Zn est de -0.67V/ENH à 25°C [45].

Le zinc est un solide dont la température normal d'ébullition est voisine de 907°C, c'est-à-dire que c'est un Corp. assez volatil. C'est un métal usuel assez mou à chaud .le zinc réagit vivement avec l'oxygène, les halogènes et le soufre. A l'état pur le zinc n'est pas toxique et il est utilisé soit sous forme massive, soit sous forme de revêtement pour la protection contre la corrosion atmosphérique[44].

Le zinc constitue un élément d'addition très remarquable dans de nombreux alliages, à savoir le laiton (CuZn), (NiZn), (ZnMn).....etc., ce métal est largement utilisé dans le domaine associé au traitement de surfaces. Les principales raisons de sa forte utilisation en tant que revêtement sur l'osier sont liées essentiellement à :

-La bonne résistance à la corrosion atmosphérique qui résulte de la formation superficielle d'une pellicule insoluble de produit provenant des réactions du zinc avec les éléments environnants telle l'eau, l'oxygène et le dioxyde de carbone.

-La protection cathodique qu'il assure à l'acier dans le cas de la présence ou d'apparition des discontinuités au niveau revêtement [44,46].

Le tableau ci-dessous illustre certaines données numériques relatives aux propriétés physico-chimiques et électrochimiques de Zn :

Tableau I.1 : Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de Zn

Symbole chimique	Zn
Numéro atomique	30
Groupe, période,	Bloc 12, 4, d
Configuration électronique	[Ar] 3d104s2
Masse atomique	65,37 g mol ⁻¹
Masse volumique (à 25°C)	7133 kg. m ⁻³
Structure cristallin	Hexagonal, c/a=1.856
Electronégativité	1.65 (échelle de Pauling)
Etats d'oxydation	II
Potentiel standard/ESH	-0.76V
Température de fusion	419° C
Température d'ébullition (760 mm Hg)	907° C
Résistivité électrique (20°C)	5.96
Conductivité thermique (solide 18°C)	113 W.m ⁻¹ .k ⁻¹
Isotopes stables	6

I.8.3.Principe de l'utilisation du zinc:

La consommation mondiale de zinc situe ce métal au troisième rang métaux non ferreux derrière l'aluminium et le cuivre.

Les applications les plus importantes concernent le zinc métal sont [47] :

- Protection de l'acier ordinaire.
- Moulage sous pression.
- Stockage d'énergie.

- Couvertures et peintures.

Le diagramme de pourbaix de zinc est représenté sur la **figure I.2**

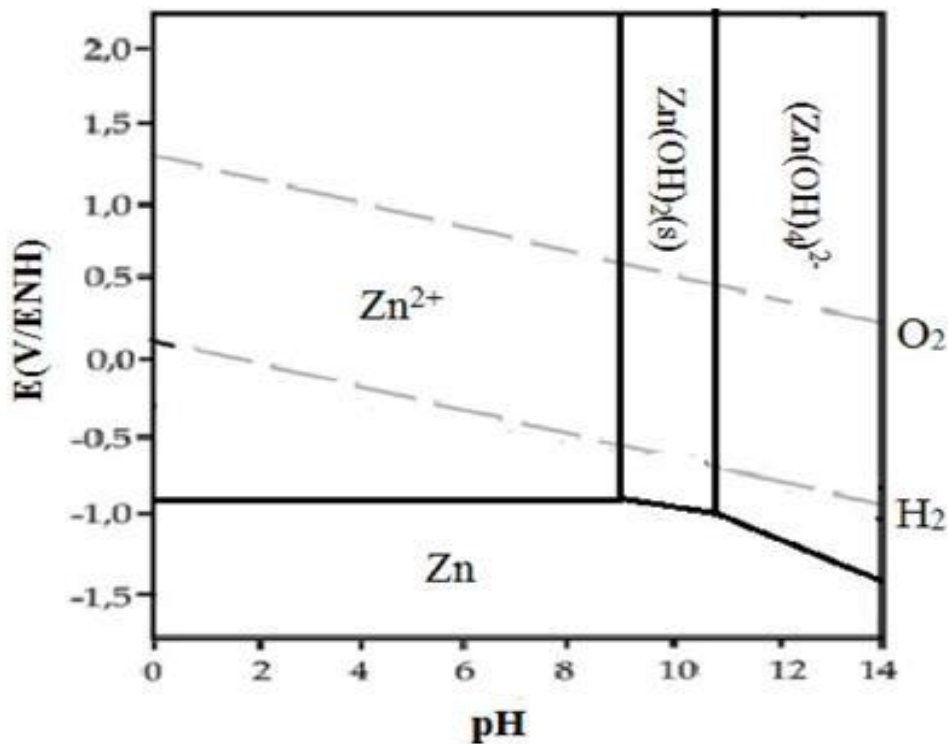


Figure I.2. diagramme de pourbaix de zinc [48]

I.8.4. Les alliages du Zinc [49].

A. Exemple d'un alliage binaire Zn-M :

1. Les alliages Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Mn :

Ces alliages sont développés sous l'impulsion du secteur automobile qui cherche à :

- Elaborer des revêtements présentant une résistance à la corrosion comparable.
- Réaliser de bonnes finitions (phosphations, cosmétique) à des fins d'applications spécifiques.

Ces alliages sont essentiellement produits par co-électrodéposition, plus délicate à mettre en œuvre que l'électrodéposition monométallique, qui nécessite une bonne compréhension, maîtrise et optimisation du procédé, qu'il s'agisse des paramètres électriques à mettre en œuvre pour optimiser la composition du revêtement ou éviter l'insertion d'hydrogène fragilisant ou qu'il s'agisse de la composition des bains, dont la composition doit répondre aux exigences de sécurité et de protection de l'environnement.

Les alliages Zn-Ni ont généralement des teneurs en nickel comprises entre 7 et 15 %. Plus la teneur en nickel est élevée, plus la vitesse de corrosion du revêtement diminue. Cependant, la protection galvanique devient moins efficace et le matériau peut souffrir de corrosion localisée sous la forme de piquetage.

Concernant les alliages Zn-Fe et Zn-Co, l'addition de moins de 1% d'élément d'alliage dans la matrice de zinc assure la meilleure tenue à la corrosion (**figure. I.3**)

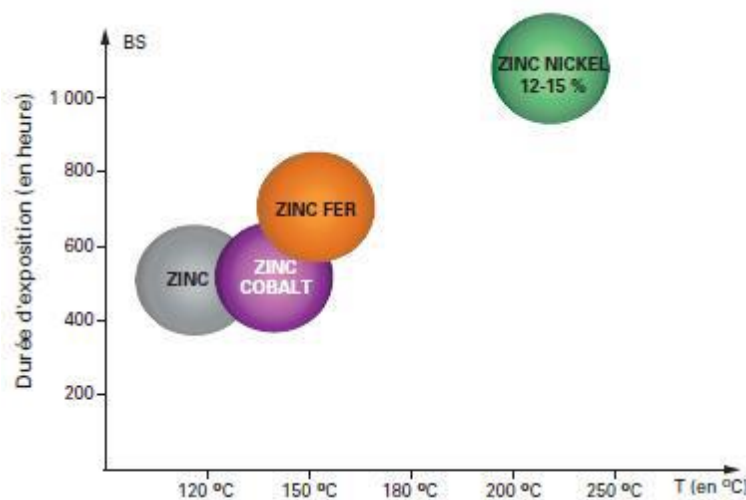


Figure I.3 : performances anticorrosion des alliages Zn-M au brouillard salin en fonction de la température.

Les alliages Zn-Mn (teneur en Mn comprise entre 12 et 15%) présentent des performances de résistance à la corrosion bien supérieure à celles du zinc non allié et même meilleures que celles des autres alliages mentionnés en particulier en atmosphère marine. La vitesse de corrosion est fortement diminuée tout en maintenant une protection galvanique très efficace. Ceci est dû à la formation de dioxyde de manganèse amorphe et d'un oxychlorure de manganèse très protecteurs.

2. Les alliages Zn-Al :

Il existe 2 types de composition d'alliages Zn-Al utilisés industriellement pour la protection cathodique : Zn-Al 55%. Les alliages à faible teneur en aluminium offrent une meilleure coulabilité et meilleures propriétés mécaniques que le zinc non allié, en plus d'une meilleure

résistance à la corrosion exceptionnelle dans bon nombre d'environnements, en particulier à haut température.

2. a. Les alliages « Zn-Al 55% » :

Les alliages de types Galvalume sont utilisée pour revêtir des tôles d'acier par traitement au défilé dans un bain en fusion. La composition des alliages est donnée dans le tableau (I.1).

Tableau (I.2) : teneur en pourcentage des éléments d'alliages Zn-Al 55%

Élément	Zn	Al	Si
Teneur (% masse)	43	55	1.5

Outre les applications classique des aciers galvanisés, les alliages a forte teneur en aluminium sont utilisés pour des panneaux solaires, des fours des appareils électroménagers.

2. b. Les alliages à faible teneur en aluminium :

Ces alliages peuvent être soit coulés sous pression ou moulés (pour des teneurs en aluminium entre 3.5 et 4.5 % : Zamak, kayen), soit utilisés comme revêtements dans des bains de galvanisation (Galfan).

- **Les alliages Zamak :**

La composition des alliages Zamak est présentée dans le tableau (I.2) la précision dimensionnelle des pièces coulées en Zamak est exceptionnelle et peut s'appliquer à des parois d'une grande finesse. Les qualités spécifiques des alliages Zamak sont, notamment, une excellente coulabilité (formes complexes, faibles épaisseurs), des températures de fusion peu élevées 394 C°, caractéristiques mécaniques élevées, aptitude à la décoration, cadences de production élevées, l'absence de fissurations à chaud et une bonne réparation des porosités due au retrait de la solidification. Ces alliages sont les plus utilisés en raison de leur très bonne résistance à la corrosion.

Tableau (I.3) : la teneur en pourcentage massique des éléments d'alliages Zamak.

élément	Al	Cu	Mg
Teneur (%masse)	3.9 à 4.3	0 à 1.25	0.03 0.06

- **Les alliages Kayem :**

Tableau (I.4) regroupe les différentes teneurs en pourcentage des éléments d'alliage kayem

Elément	Al	Cu	Mg
Teneur (%masse)	3.9 à 4.3	2.75 à 3.25	0.03 à 0.06

Les alliages Kayem sont utilisés pour une fabrication économique, par moulage au sable, des outillages de presse (outils de découpe, moules de soufflage ou de thermoformage des maitres plastique).

D'autres alliages, appelé ZL peuvent être coulés en coquille ou sous pression, ce qui leur confère un bon état de surface appréciée en décoration et des caractéristiques mécaniques élevées convenant bien à la réalisation de prototypes, de préséries et de pièces susceptibles de recevoir un traitement thermique.

- **Les alliages Galfan :**

Le Galfan est une tôle d'acier revêtue sur les deux faces défilement en continu dans un bain en fusion composé de 95 % de Zinc, de 5% d'aluminium et de quelques ppm (part par million) de terres en alliage.

b. Exemple sur les alliages ternaires à base de Zinc :

1. Les alliages Zn-Ni-Co:

L'électrodéposition de Zn-Ni-Co présentait des anomalies dans le phénomène de codéposition. Les surfaces d'alliage Zn-Ni ont été produites à partir de bains contenant égale Ni^{2+} et Zn^{2+} . Alliage Zn-Ni contenant 13.07 à 17.77 % de nickel formé la phase unique d'une solution solide Zn-Ni.

Cependant, dans les alliages Zn-Ni-Co la phase a montré une augmentation de l'orientation cristalline avec une teneur en cobalt de dépôt croissante, et l'inclusion de la phase $Zn(OH)_2$ a également été observée dans ces dépôts ternaires avec un cristal d'orientation préférentielle. Les dépôts ternaires de Zn-Ni-Co ont également montré une granulométrie plus fine, contrairement à celles des alliages Zn-Ni. En général, les dépôts ternaires de Zn-Ni-Co ont montré une meilleure résistance à la corrosion par rapport au Zn-Ni. La meilleure résistance à la corrosion a été observée sur des gisements ternaires ayant 11.24 %Ni et 6.52% Co. L'augmentation de la résistance à la corrosion des dépôts Zn-Ni-Co est due non seulement à

la formation d'un alliage à haute teneur en nickel mais aussi à la codéposition du cobalt, qui provoque un changement clair de l'orientation du cristal et produit une granulométrie fine.

Références bibliographique :

- [1]. S. Kleinfinger et al "les alliages dentaires, (2004)
- [2] H. Bhadeshiah solid solution: the hume-Rothery rules, (2005)
- [3]. YD. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer, 2011.
- [4]. A. Brenner, Electrodeposition of Alloys: *Principles and Practice*, Academic Press, New York (1963).
- [5]. E. Chassaing "Alliages électrodéposés". Techniques de l'ingénieur. M1620, (2006), Y.D. Gamburg, G. Zangari, Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer, 2011
- [6]. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys, Principle and Practic", Volume 1, Academic Press, New York and London, (1963).
- [7].E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 495 (2000) 19.
- [8]. E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 517 (2001) 63.
- [9]. E. Gomez, A. Llorente, E. Vallés, Surf. Coat. Technol. 153 (2002) 261.
- [10]. L. Péter, Q. Liu, Z. Kerner, I. Bakonyi, Electrochim. Acta. 49 (2004) 1513.
- [11]. E. Gomez, A. Labarta, A. Llorente, E. Vallés, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) C731.
- [12].R. Solmaz, A. Doner, G. Kardas, Electrochem. Commu. 10 (2008) 1909.
- [13]. I. Danaee, M. Jafarian, F. Forouzandeh, F. Gobal, M. G. Mahjani, Int. J. HydrogenEnergy. 33 (2008) 4367.
- [14]. S. K. Ghosh, T. Bera, C. Saxena, S. Bahattacharya, G. K. Dey, J. Alloys. Compd. 475 (2009) 676.
- [15]. M. Safak, M. Alper, H. Kockar, J. Magn. Mater. 304 (2006) 784.
- [16]. F. R. Bento, L. H. Mascaro, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) 1752.
- [17]. M. Gu, Electrochim. Acta. 52 (2007) 4443.
- [18]. M. Alper, H. Kockar, M. Safak, M. C. Baykul, J. Alloys. Compd. 453 (2008) 15.
- [19]. J. Zarpellon, H. F. Jurca, N. Mattoso, J. J. Klein, W. H. Schreiner, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, D. H. Mosca, J. Colloid. Interf. Sci. 316 (2007) 510.
- [20]. J-Y. Fei, G. D. Wilcox, Electrochim. Acta. 50 (2005) 2693.
- [21]. M. G. Hosseini, H. Ashassi-Sorkhabi, H. A. Y. Ghias and, Surf. Coat. Technol. 202 (2008)2897.
- [22]. E. Gomez, E. Pelaez, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 469 (1999) 139.
- [23].A. N. Correia, S. A. S. Machado, Electrochim. Acta. 45 (2000) 1733.

- [24]. M. Svensson, U. Wahlstrom, G. holmbom, Surf. Coat. Technol. 105 (1998) 218.
- [25]. E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 556 (2003) 137.
- [26]. E. Gomez, E. Pellicer, E. Vallés, J. Electroanal. Chem. 568 (2004) 29.
- [27]. C.Rochaix, Electrochimie, thermodynamique-cinétique. Edition Nathan (1996).
- [28]. F.Alow Enheim, Modern electroplating, JHON WILY(London) (1963).
- [29].A. Gedulc.Metal finishing, 480 (1976) 1009-1014.
- [30]. L. Lacourcelle. Techniques de l'ingénieur, M, (2-12) (1990) 1591.
- [31].A. Mekkaoui, Élaboration et Caractérisation des Revêtements de Nickel Déposés Par Voie Electrochimique, Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2013
- [32]. L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface,594, (1989).
- [33]. C. Oukaci; F.Belhadj. réduction électrochimique des ions nitrate et nitrite sur un alliage Cu-Ni électrodéposé sur du carbone graphite en présence de l'extrait d'ortie, thèse de master, université de Bejaia, (2014).
- [34]. Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [35]. Y. Badé, Revêtements Métalliques par Voie Electrolytique Nickelage, M 1610, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [36]. Dennis JK, Such TE. Nickel and chromium plating. 3rd ed. Cambridge:Woodhead Publ Ltd (1993).
- [37]. L. Oniciu, L. Muresan J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [38]. D. Mockute, G. Bernotiene, J. Appl. Electrochem, 27 (1997) 691
- [39]. P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique-Caractéristiques*, Techniques de l'Ingenieur, M1610 (2003).
- [40]. L. Oniciu, L. Muresan, J. Appl. Electrochem. 21 (1991) 565.
- [41]. T. C. Franklin, Plat. Surf. Finish. 81 (1994) 62.
- [42]W. Plieth, Electrochimica Acta, 37, (1992), 2115
- [43]L.Montar, these de doctorat de l'université de Sétif, (2013)
- [44]. S.Derbal. Thèse magister, Electrodéposition et caractérisation de couches mincesmétalliques ternaires CuZnSn, Université de Sétif (2014).
- [45]. N. Benabdeslam. N. Kerboua. Mémoire ingénieur, Electrocrystallisation du Zinc en présence du Germanium en milieu sulfate acide, Université de Bejaia (1997).
- [46]. H. Ferhat. Z. Hamani. Mémoire DEUA, Université de Bejaia (2001).
- [47]. N .Ben Abdeslam.N.Kerboua,Mémoire ingénieur,Eléctrocrystallisation du Zinc en

présence de germanium en milieu sulfat acide, univ Bejaia (1997).

[48]. M. Pourbaix, „Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions“ Pergamon Press, Oxford, 1966

[49]. Xiaoge Gregory Zhang, « Corrosion and Electrochemistry of Zinc », Plenum (Ed.), New York, (1996).

Chapitre II
techniques expérimentales

II.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons décrire les différentes conditions et techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts citées dans la littérature pour réaliser des dépôts d'alliages binaires et ternaires. Nous décrivons les montages expérimentaux conçus et l'appareillage des mesures des propriétés des dépôts électrolytiques.

II.2. Dispositif expérimental :

II.2.1. Conditions expérimentales :

Dans la littérature la méthode la plus utilisée pour réaliser les dépôts d'alliages est l'électrodéposition. En raison de sa facilité de mise en œuvre et surtout en raison de son faible coût [1]. Ces deux avantages la distinguent des autres méthodes concurrentes comme le dépôt chimique ou les techniques de dépôt en phase Gazeuse. De plus, il est possible de contrôler le mode croissance [2], la morphologie de dépôt [3], la quantité de métal à déposer, l'épaisseur du film ou encore, la taille des particules. Les métaux sont déposés électrochimiquement soit à courant imposé ou à potentiel imposé [4].

La préparation d'un alliage par voie électrochimique dépend de plusieurs paramètres d'électrolyse tels que la nature du substrat constituant l'électrode de travail, le type d'électrolyte, la concentration de chaque ion métallique pris individuellement, le rapport des proportions des ions métalliques à déposer, la concentration totale des ions dans le bain électrolytique, le ph du Milieu, la température et le potentiel ou le courant imposé [5].

II.2.2. Montage et appareillage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat galvanostat (PGP201) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel volta master 1, prédestiné pour commander le potentiostat précité.

Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électrochimique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant comme le montre **la figure (II.1)**.

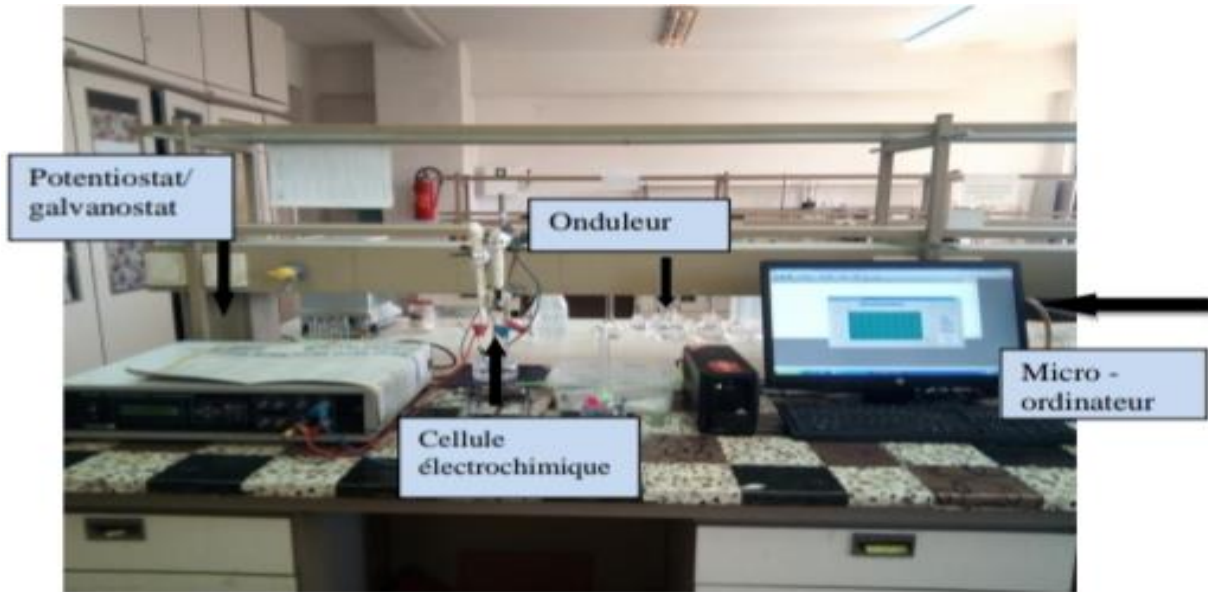


Figure II.1 : Montage globale de l'installation

II.2.2.1. Cellule électrochimique:

L'électrodéposition est une technique permettant de réduire les espèces présentes en solution afin de réaliser un dépôt sur un substrat. Le schéma de principe (**figure II.2**) présente les différents éléments d'un montage d'électrodéposition.

Pour réaliser une électrodéposition, le substrat est placé à la cathode d'une cellule d'électrolyse qui renferme un électrolyte contenant les ions du métal à déposer, et selon le cas, un sel porteur, un agent tampon, des agents complexant ou des additifs. Le générateur permet de faire circuler un courant entre les deux électrodes l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) et d'imposer à l'électrode de travail un potentiel dont la valeur diffère de son potentiel d'équilibre[6].

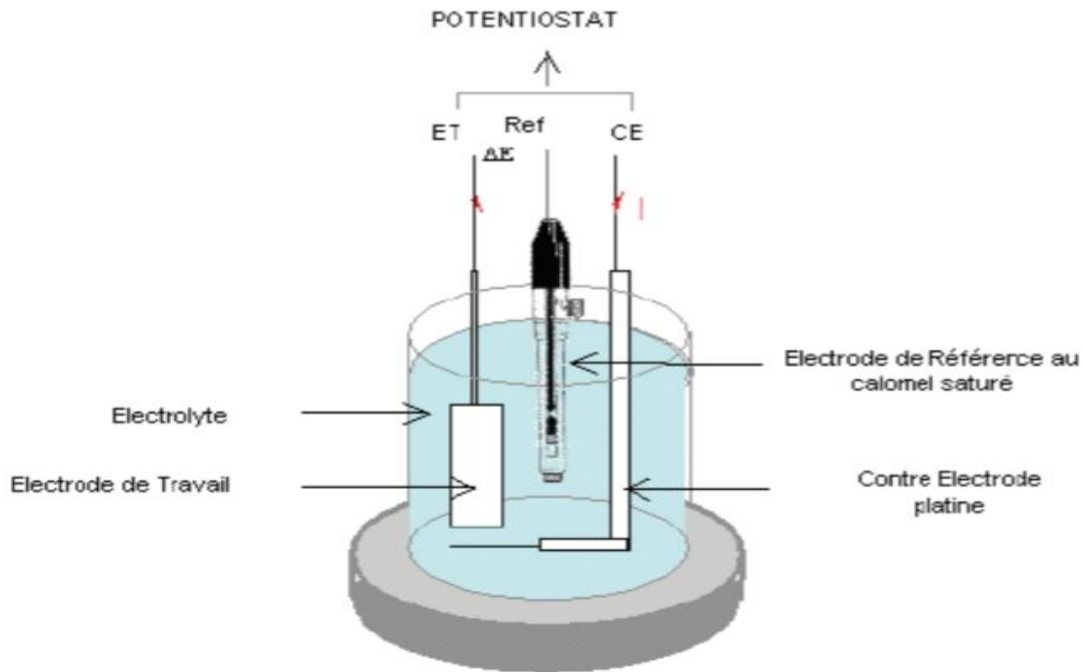


Figure II.2 : Schéma du montage et d'une cellule d'électrolyse.

II.2.2.1.1. Les électrodes :

Les trois électrodes utilisées sont :

1. La contre électrode (CE) ou l'électrode auxiliaire :

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail et traverse la solution, elle est en général en métal inerte comme le platine (pt) de 1mm de diamètre et le graphite. [7], en raison de la formation d'oxyde sur la surface du matériau [8].

2. L'électrode de référence :

L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine du potentiel thermodynamique à toute température, ce type d'électrode de référence n'est pas ainsi à utiliser, on lui préfère souvent des électrodes de référence dites secondaire telles que :

- L'électrode ou calomel saturé $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{Cl}_2 / \text{KCl}$ (ECS, +0,245V/ENH)
- L'électrode ou sulfate mercurique (ESM, +0,651V/ENH)
- L'électrode ou Ag / AgCl (+0,221V/ENH)

Différents types d'électrodes de référence ont été utilisés en fonction des conditions d'élaboration, le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin (jonction de type fibre) [9].



Figure II.3 : Schéma d'une électrode au calomel saturé

3. Electrode de travail :

C'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt, la nature de l'électrode de travail importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, de ses paramètres de maille, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé [9].

L'électrode de travail utilisée pour les dépôts d'alliage est une électrode solide, les différentes électrodes de travail utilisés dans la littérature, on trouve :

• Embout en carbone vitreux [10], Acier [11], Acier inoxydable [12], ITO (oxyde d'indium et d'étain [13], FTO (couche d'oxyde d'étain (SnO_2) dopé au Fluor [14], Silicium [14], Silicium poreuse [15], Plaque de cuivre [16], Plaque Au [17], Plaque Ag [18], Plaque platine (pt) [19].



Figure II.4 : exemple d'une électrode de travail (Acier inoxydable)

II.2.2.1.2. Milieu électrolytique :

La composition du bain d'électrolyse joue un rôle prépondérant dans l'élaboration électrochimique des alliages [20].

La composition chimique des solutions électrolytiques est préparée dans un milieu aqueux ou on dissout une quantité du métal à déposer et on verse avec précision une quantité d'acide ou base afin de fixer le pH de notre bain électrolytique. La concentration est choisie d'après des références bibliographiques [21], pour les différents matériaux étudiés.

Parmi les solutions utilisées pour le dépôt des alliages, on peut citer quelques exemples ;

- Une solution aqueuse qui contient des sulfates de zinc ($ZnSO_4$) et des sulfates de Cuivre($CuSO_4$) ;
- Une solution aqueuse qui contient des sulfates de zinc ($ZnSO_4$) et des sulfates de Nickel($NiSO_4$) ;
- Une solution aqueuse qui contient des sulfates de zinc ($ZnSO_4$) et des sulfates de Cobalt ($CoSO_4$).

II.3. Méthodes d'élaboration des alliages par voie électrochimique :

Les connaissances des caractéristiques fondamentales d'une réaction électrochimique se font par la mesure des variations de courant en fonction du potentiel appliqué (voltampérométrie), ou par la variation du courant en fonction du temps (chronoampérométrie) au borne d'une cellule d'électrolyse. Ou par l'imposition d'un courant à l'électrode et enregistrer le potentiel en fonction de temps (chronopotentiométrie). Dans ce paragraphe, nous allons présenter le principe de fonctionnement de ces trois techniques.

II.3.1. La voltampérométrie cyclique (vc) :

La voltampérométrie cyclique est la technique la plus utilisée pour acquérir de l'information à propos de la réaction électrochimique. L'efficacité de cette technique provient du fait qu'elle permet par exemple, d'obtenir rapidement de l'information sur la thermodynamique des processus redox et sur la cinétique des systèmes électrochimiques [22,23]. Elle est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant ainsi le tracé des courbes $i=f(E)$ pour l'oxydation et la réduction d'un composé [24,25]. On procède par application d'un balayage cyclique de potentiel, c'est-à-dire un potentiel variant linéairement avec le temps de façon positive de t_0 à t_1 et variant de façon inverse après t_1 jusqu'à revenir à E_i .

En même temps, on enregistre la réponse du système par une courbe $i=f(E)$ caractéristique de l'espèce électroactive sur la courbe de la **figure(II.2)**, il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu au potentiel du pic d'oxydation E_{pa} , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation i_{pa} . Au potentiel du pic de réduction E_{pc} , on mesure le courant faradique i_{pc} , le courant Faradique est relié à la quantité redox mesurée.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (\text{II.1})$$

$$E_{1/2} = 1/2(E_{pa} + E_{pc}) \quad (\text{II.2})$$

Pour déterminer la nature d'une redox, on mesure le potentiel $E_{1/2}$ (**équation II.2**) car il est caractéristique de chaque espèce redox en mesurant la différence de potentiel, ΔE_p (équation II.1) il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible, $\Delta E_p = 0,058/n$ (n étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu). En étudiant la réversibilité du système électrochimique utilisé, On accède à la cinétique de transfert d'électrons et de transport de matière (diffusion). Au début l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction redox lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec des électrons à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électrons devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites deviennent limitant.

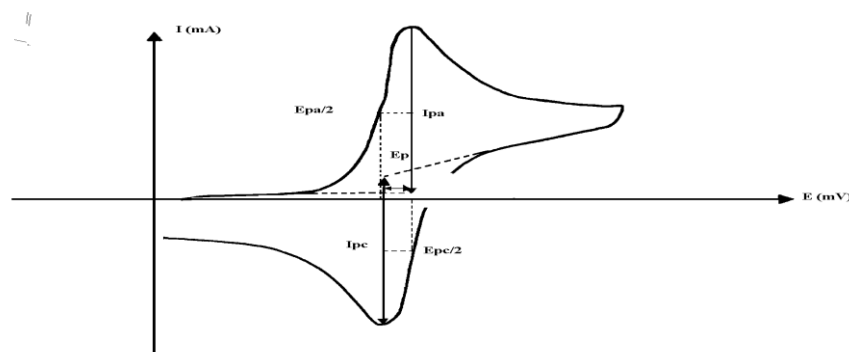


Figure II.5 : l'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Avec :

I_{pa} , I_{pc} : courant de pics anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pics anodique et cathodique

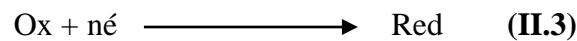
$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: les potentiels à mi-hauteur des pics anodique et cathodique

ΔE_P : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

A. Variation $I_p=f(V^{1/2})$ et $I_p=f(\log v)$

Les expressions mathématiques du courant et de potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par la Sevcik [26] pour des systèmes rapides et par Delahay [27] pour des systèmes lents cette théorie est étendue ensuite par Matsudo et Ayabe [28] au système semi rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [29] ont permis ainsi la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1. Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible).



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} D^{1/2} C_{ox} V^{1/2} \quad (\text{II.4})$$

Et le potentiel du pic est donné par :

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0,029}{n} \quad (\text{II.5})$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par :

$$E_{pc} - E_{pa} = (0,059)/n \quad (\text{II.6})$$

Le rapport entre le courant cathodique et anodique de transfert est égal à l'unité :

$$(I_{pa})/I_{pc} = 1 \quad (\text{II.7})$$

2. Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant de pic est donné par :

$$I_{pc} = 0,269 A n^{3/2} D^{1/2} C_{ox} K_s V^{1/2} \quad (\text{II.8})$$

3. Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant:

$$I_{PC} = 0,299An(n\alpha)^{1/2}D_{ox}^{1/2}C_{ox}V^{1/2} \quad (II.9)$$

Avec:

K_s : constant de vitesse

α : coefficient de transfert

D_{ox} : coefficient de diffusion en cm²/s

C : concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en mol/cm³

V : vitesse de balayage mv/s

A : surface d'électrode en cm²,

n : nombre total d'électrons transféré.

L'étude des variations de l'intensité du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p=f(V^{1/2})$ et $E_p=f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitant dans processus électrochimique et sur le mécanisme réactionnel à l'électrode :

- ✓ Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine des axes, la réaction est contrôlée par la diffusion.
- ✓ Si $I_p=f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- ✓ Si $E_p=f(\log(v))$ est une droite :
 - **a)**- de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - **b)**- de pente différente de zéro et égal à $30/n F$, il s'agit d'un transfert de charge lent
- ✓ Si $E_p=f(\log(v))$ est une courbe et $I_p=f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à processus semi-rapide.

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface active du matériau conducteur.

B. Rendement en courant (RC)

Dans cette technique, on étudie l'évolution du rendement en courant en fonction du potentiel imposé par l'utilisation de la voltampérométrie cyclique. Les rendements en courant correspondants sont calculés à l'aide de l'équation suivante [30,31].

$$Rc = \frac{Q_{anod}}{Q_{cath}} \times 100 \quad (II.10)$$

Avec :

Q_{anod} : la quantité d'électricité anodique (dissolution)

Q_{cath} : la quantité d'électricité cathodique (déposition)

Les quantités d'électricités anodique et cathodique pour chaque potentiel imposé sont mesurées Par l'intégrale du courant à ce potentiel, c'est-à-dire par la surface hachurée (figure II.6)

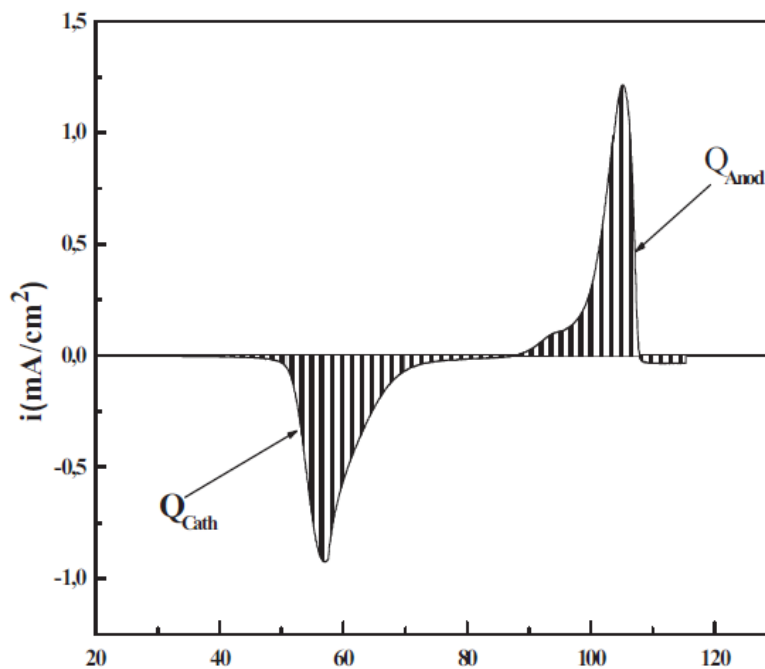


Figure II.6 : voltammogramme $i=f(E)$ converti en $i=f(t)$.

C. Potentiel de corrosion(E_{corr}) :

Le potentiel standard d'un couple redox Mn^+/M est un paramètre thermodynamique lié à l'enthalpie de la réaction et correspond au transfert des n électrons [32]. Ce potentiel représente un équilibre entre le métal et la solution, et n'est pas représentatif de la

corrosion réelle du matériau. En réalité, dans un milieu aqueux, une électrode peut être le siège de plusieurs réactions électrochimiques. Dans ce cas, le potentiel métal/solution prend une valeur comprise entre les potentiels d'équilibre de diverses réactions, et ce n'est autre que le potentiel de corrosion ou potentiel mixte E_{corr} . Ce potentiel varie avec le temps selon le milieu dans lequel est immergé le matériau. La (**figure II.7**) donne les différentes allures des courbes $E_{\text{corr}} = f(\text{temps})$.

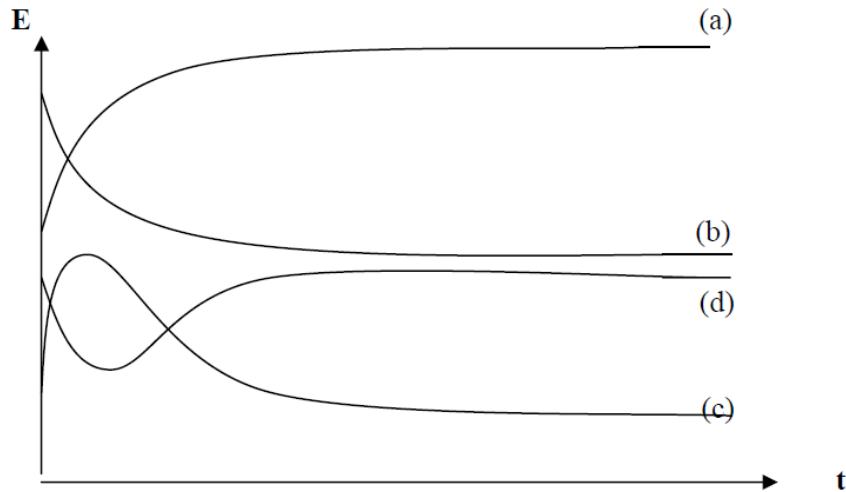


Figure II.7 : courbe théoriques $E_{\text{corr}}=f(\text{temps})$ [33]

Avec :

- (a) : métal actif qui se corrode très rapide dès l'immersion et se passive par la suite.
- (b) : métal initialement passif parce qu'il est recouvert par une couche protectrice puis il devient actif après dissolution de cette couche.
- (c) : métal qui a tendance à se passiver dans son milieu, mais la couche de passivation est instable et se détruit après un certain temps de croissance.
- (d) : le métal de corrode initialement puis se passive.

II.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoire) de nucléation, puis de croissance cristalline [34]. Dans le cas de système rapide contrôlé par la

diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [35].

$$I = \frac{nFC\left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2}}{2} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

- i** : densité du courant appliquée
- n** : Nombre d'électrons d'échange.
- F** : constant de Faraday (96500 C)
- D** : coefficient de diffusion.
- C** : concentration.
- t** : Temps.

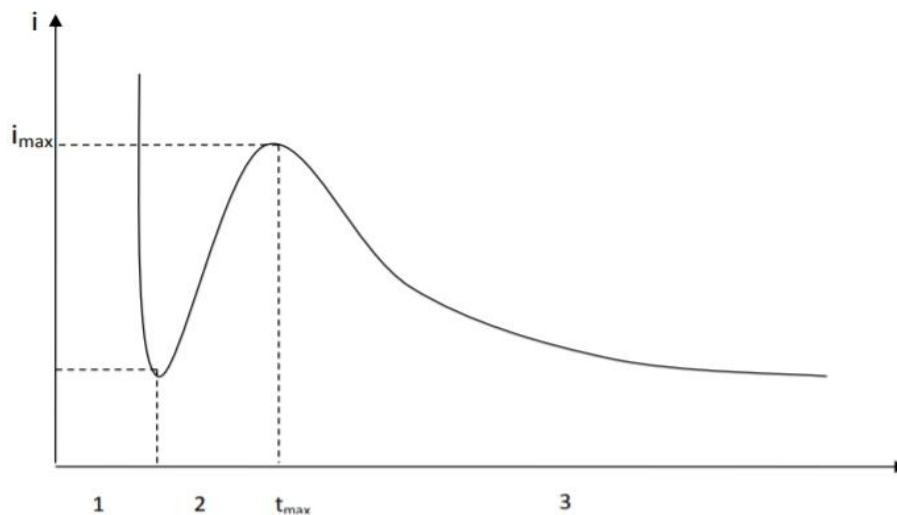


Figure II.8 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle (3D).

La figure II.8 comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2 : correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3 : correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction. Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II.3.3. Chronopotentiométrie :

La chronopotentiométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un courant à l'électrode et enregistrer le potentiel en fonction du temps [36]. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de la corrosion spontanée en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les autres : potentiel de corrosion (E_{corr}), potentiel d'abandon (E_{ab}) ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{cor}) [37].

Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle. Elle permet la préparation des films adhérents avec une épaisseur contrôlée et des films de stabilité remarquable [38, 39].

II.4. Méthodes de caractérisation des alliages :

II.4.1. Diffraction de rayon X (DRX)

Bien que les rayons X aient été découverts en 1895 par W.K.Röntgen à l'université de Würzburg [40], il faut attendre l'expérience de Loue en 1912 pour voir apparaître le premier cliché de diffraction d'un petit cristal de blende [41]. W.L.Bragg utilisa et développa la diffraction des rayons X pour identifier les structures des matériaux cristallins [42]. Depuis de nombreuses applications ont été développées dans le domaine de la cristallographie de la physique et de la métallurgie. Aujourd'hui la DRX reste une méthode très utilisée pour caractériser et comprendre la microstructure et l'état mécanique des matériaux cristallins. Mais aussi pour déterminer les contraintes résiduelles, la forme et la taille des grains.

II.4.1.1. Principe d'analyse :

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (figure II.9). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d_{(hkl)} \times \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II.12})$$

Avec:

$d_{(hkl)}$: distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudiée.

n : ordre de la réfraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X [43].

La relation de Bragg comporte trois paramètres d_{hkl} , θ , λ . Le terme d_{hkl} est déterminé par la nature du matériau pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl) , un seul des deux autres est nécessairement fixé, l'autre étant nécessairement variable. Le choix du paramètre, variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des RX [44] :

- ✓ θ fixé, λ variable : la méthode de LAUE.
- ✓ λ fixé, θ variable : la méthode du cristal tournent et la méthode des poudre.

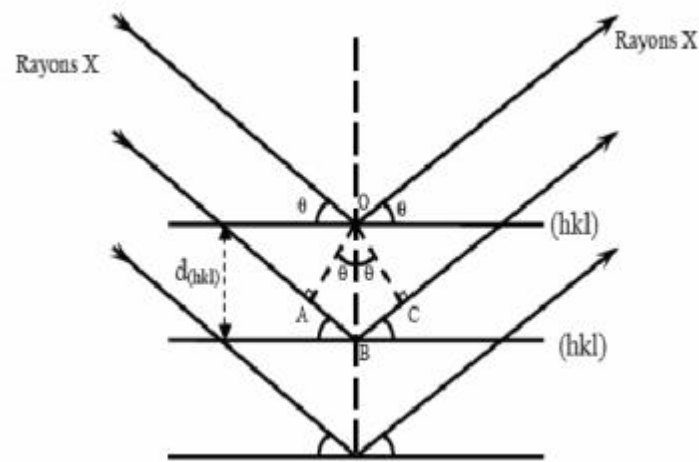


Figure II.9 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.

II.4.1.2. Définition des angles de rotations et appareille de DRX :

La figure II.10 décrit les angles de rotation de l'échantillon utilisé lors des acquisitions de DRX. L'angle $\theta/2 - \theta$ définit l'angle entre la normale au plan diffractant (équivalent au vecteur \vec{q}) et le rayon incident 2θ décrit l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. ψ est l'angle entre la normale au plan l'échantillon et la normale au plan diffractant. θ est l'angle de rotation autour de la normale ou plan de l'échantillon.

Les appareils de DRX (diffractomètres) que l'on rencontre fréquemment dans les laboratoires de recherche sont semblables à celui présenté sur la figure II.11 (appareil x-pert Philips) un diffractomètre est composé de cinq éléments : Un tube à rayons X, une optique primaire, un goniomètre, une optique secondaire et un système de détection.

Le tube à rayons X permet de produire les photons X. L'optique primaire est utilisée afin de limiter la taille et la divergence du faisceau incident, celui-ci étant complétement divergent à la sortie du tube RX, elle permet également le positionnement d'un filtre qui supprime la raie k_{β} du rayonnement initial. Les dispositifs d'optiques primaires. Couramment rencontrés se présentent sous la forme de collimateurs circulaires, de fentes croisées, de miroirs multicouches et de multi capillaires (assemblage de fibres optiques). L'optique secondaire sélectionne la direction des photons X diffractés par l'échantillon. Dans le cas où le détecteur ponctuel est le montage focalisant (montage de Bragg Berton) elle est limitée à une fente verticale d'une largeur adaptée à la résolution désirée. Un bloc de fentes de seller horizontales peut être utilisé afin de limiter la divergence verticale. Les détecteurs permettent de mesurer l'intensité diffractée par l'échantillon en comptant le nombre de photons. Ils peuvent être ponctuels (scintillateurs, compteur proportionnel, diode), linéaires (position sensitive détecteur) courbes ou bidimensionnels suivant le type d'application.

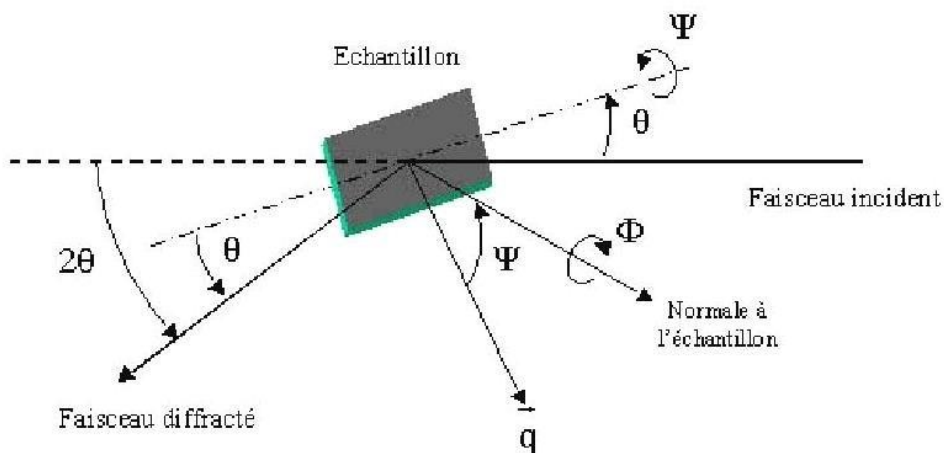


Figure II.10 : définition des angles de rotation

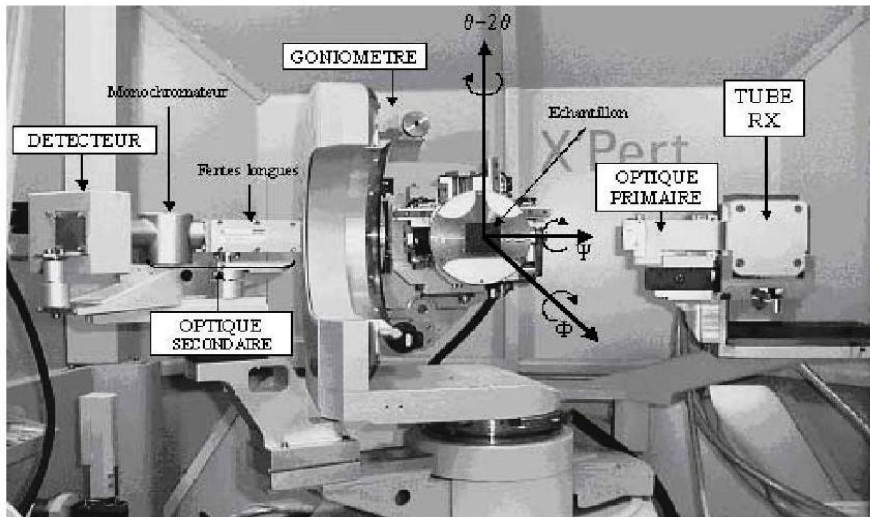


Figure II. 11 : photo d'un appareil de DRX et définition des différentes rotations

II.4.1.3. Raies de diffraction des rayons :

En diffraction des rayons X des matériaux polycristallins, les informations de base que l'on traite essentiellement sont les raies de diffraction. L'analyse fine de raies nous permet d'accéder à trois catégories d'informations :

La position, l'intensité (aire de la raie de diffraction) et la forme de raies, la caractérisation par DRX de l'état mécanique et microstructural du matériau repose donc :

- Sur le calcul des contraintes macroscopiques à partir de la mesure précise des positions des raies obtenues dans la direction de l'échantillon ;
- Sur la caractérisation de la distribution des orientations cristallines, à partir de la mesure des intensités de différentes raies qui peuvent donc nous renseigner à la fois sur la répartition des phases (afin de les doser) et sur la distribution des orientations des domaines cohérents dans l'espace, donc la texture cristallographique, ainsi que sur l'anisotropie élastique du matériau.
- Sur la caractérisation de la microstructure du matériau à partir de l'analyse fine de la forme des raies [40,45, 46].

II.4.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique en transmission (**figure II.12**) a été proposé pour la 1^{ère} fois en Allemagne en 1935 par Knoll et von Ardenne et développé par Zworykin, Hallier et Snyder dans les laboratoires RCA aux États-Unis (1940). Elle a connu son

véritable essor dans les années 60, grâce aux progrès technique de la télévision et des détecteurs d'électrons (oatley).

Le microscope électronique à balayage (SEM-Scanning electron microscope) permet d'obtenir des images des surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, a des échelles allant de celle de la loupe ($\times 10$) à celle du microscope électronique en transmission ($\times 500,000$ ou plus).ces images frappent en premier par unrendement très parlantdu relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} m bar) ; les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelque $1\mu\text{m}$ (particules) à une dizaine de cm de diamètre, voire plus (prélèvements industriels).Ils doivent supporter les vides sans le polluer et être conducteur.L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électron, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal, le MEB est constitué d'une source d'électron qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (< 15 à 200 \AA). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon ceci forme la sonde sous l'impact du faisceau d'électron, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- émission de photons UV-Visible ;
- écoulement d'un courant vers la masse ;

Tous ces signaux peuvent servir à former une image, le détecteur de base du MEB (E.T : Everhart- thornley) récupère un mélange en proportion d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, cette proportion dépend de l'énergie primaire, de la distance échantillon –objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire et du matériau observé. D'autres détectrices permettent de discriminer l'électron secondaire des électrons rétrodiffusés [47].

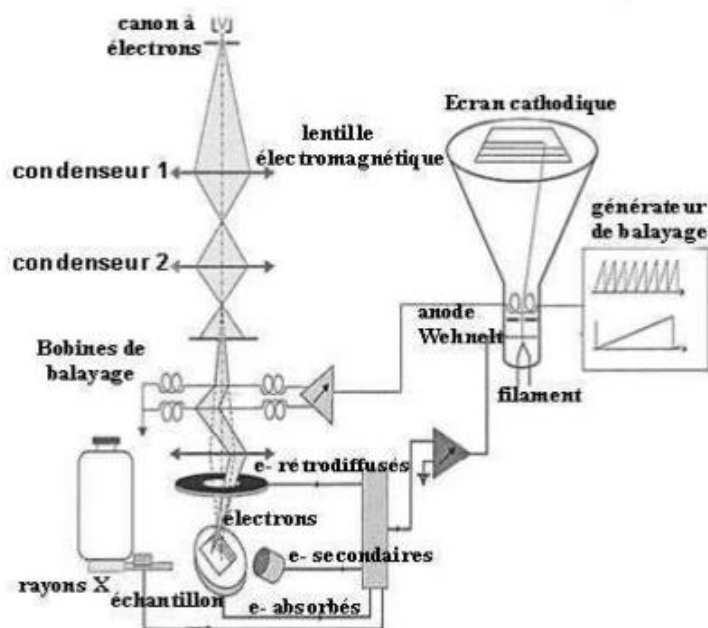


Figure II.12 : schéma de principe d'une microscopie électronique à balayage

II.4.3. Spectre d'impédance électrochimique (SIE) :

Un processus électrochimique global peut être décomposé en plusieurs réactions chimiques et/ou électrochimiques élémentaire. La technique électrochimique stationnaire (tracé de courbe courant-potentiel stationnaires) permettent de déterminer l'étape la plus lente qui limite la vitesse de réaction globale du processus, contrairement, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal /solution. La spectroscopie d'impédance comporte de nombreuses avantages les plus importants sont :

- a)- Une habileté expérimentale à faire des mesures d'une grande précision ;
- b)-Une capacité à traiter les réponses théoriques avec de caractéristiques de courant potentiel linéaire ; une large gamme de fréquences (entre 10^{-4} , 10^{+6} Hz)[48].

II.4.3.1.Principe :

Le principe de base de cette technique également appelée impédance AC (Alternative curent) est similaire à celui des techniques de polarisation DC (Direct curent) standard et repose sur l'interprétation d'une relation courant – potentiel [49].

L'application des mesures d'impédance nécessite l'utilisation d'une excitation de type alternatif (sinusoïdale). Une tension uniquement sinusoïdale s'exprime par la formule suivante :

$$E = E \sin \omega t \quad (\text{II.13})$$

Généralement, l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible pour que la réponse du système se comporte en circuit électrique linéaire (figure II.13).

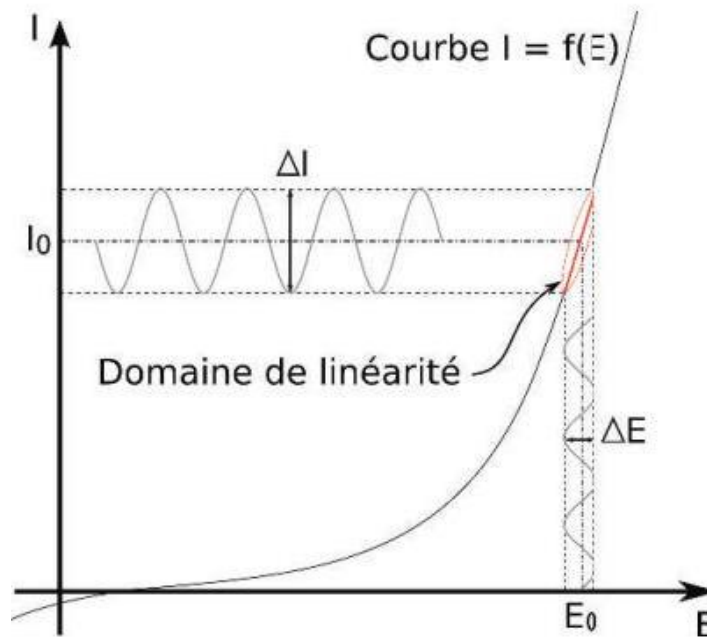


Figure II.13 : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [50].

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ se calcule pour chaque fréquence et est un nombre complexe [51].

$$Z = Z_r + jZ_i \text{ ou } Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z \exp j\varphi = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{II.14})$$

Deux types de traces sont utilisés pour décrire ces relations, ils sont illustrés sur (la figure II.15), dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de corrosion, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = R_e + 1/[(1/R_t) + j C\omega] \quad (\text{II.15})$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure II.6 selon le formalisme de Nyquist le plan complexe avec la partie imaginaire négative portée au dessus de l'axe réel comme il est habituel de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres R_e (résistance de l'électrolyte) et R_t (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_0 (capacité de la double couche). dans la figure II.14 : (c), un tracé dans le plan de bande permet d'observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. c'est grâce à ces configurations précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme[52].

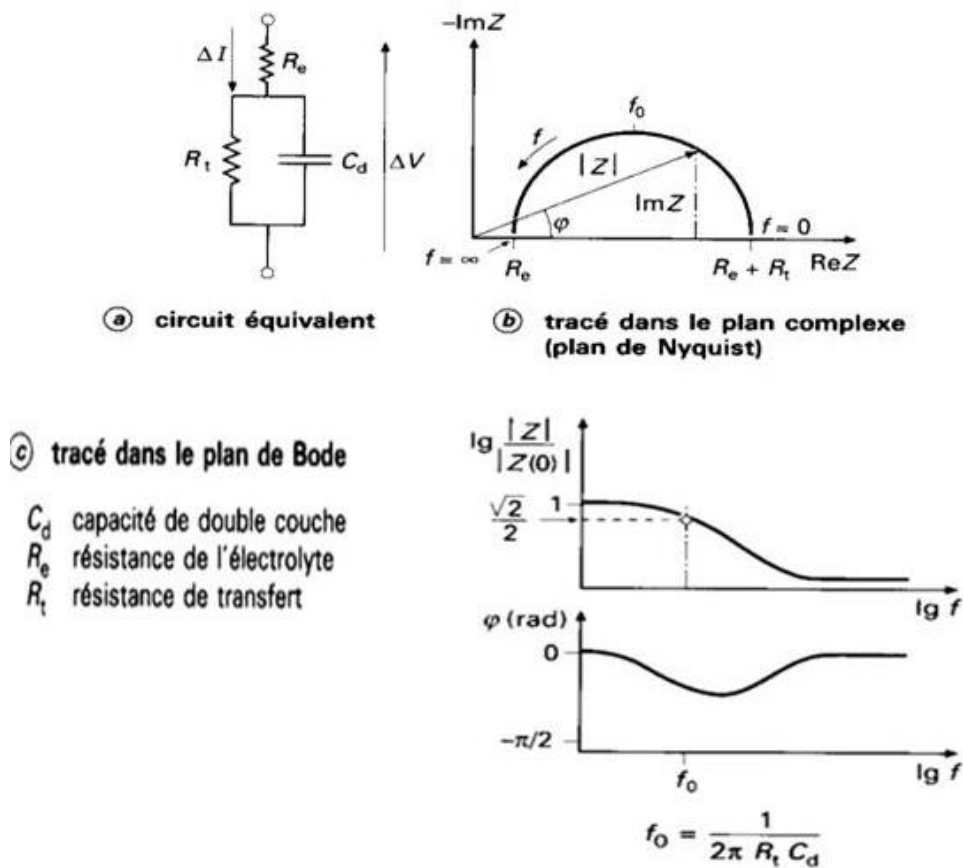


Figure II. 14 : Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [50].

Références bibliographiques :

- [1]. J. Picaut, Dépôts électrolytiques des métaux nobles, techniques de l'ingénieur M 1625 (1998).
- [2]. A.M. Rashidi, A. Amadeh, The effect of saccharin addition and bath temperature on the grain size of nanocrystalline nickel coatings, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 353-358.
- [3]. J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 644-649.
- [4]. A. Godon, J. Creusa, X. Feaugasa, E. Confortob, L. Pichonc, C. Armandd, C. Savall, Characterization of electrodeposited nickel coatings from sulphamate electrolyte without additive, *Materials Characterization* 62 (2011) 164-173.
- [5]. Y. Radé, Techniques de l'Ingénieur. Revêtements métalliques par voie électrolytique, 10 (1983)
- [6].L. Mentar, effets des additifs organique sur les propriétés de Films minces granulaire de Co-Cu, Thèse de doctorat en Science ; université de Sétif 1.
- [7].B.Benefedda, préparation de films pareuse d'aluminium anodisé et élaboration de nano fils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique,Thèse de doctorat ; université de mouloud Mammeri, Tazi ouzou(2011).
- [8].S.Gilma,Trans, *Faraday Soc.*62(1966)466.
- [9].T.Saraoui, Etude des conditions expérimentales permettant l'élaboration des alliages électrolytiques de type $Ni_{100-x}P_x$, Thèse de magistère en physique ; université de eladj.lakhdar, batna.
- [10].H.Medjani ; influence de certaine additifs organique sur les caractéristique d'un revêtement à base de zinc élaboré par voie électrochimique, application ; évaluation de la résistance à la corrosion dans un milieu NaCl à 3% en poids ; Mémoire de master ; université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.
- [11].A.Makkaoui ;électrodeposition et caracterisation des couches minces nanostructuresà base d'oxydes ; thèse doctorat en physique ; université de Mohamed khider Biskra.
- [12].M.Bouaoud ; tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, mémoire de magister. Université Ferhat Abbas-Sétif 1.
- [13].D.E.Hamza ; électrodéposition et électropolymérisation de monocouche organique conductrice ; thèse doctorat. Université Farhat Abbas Sétif 1 (2018).

- [14].L.Mentar ;effet des additifs organique sur les propriétés de films minces,thèse Doctorat. Université de Sétif 1.
- [15].Z.Fakih ; électrodeposition des metaux (Fe,Ni,Mo,Co,...)sur silicium et silicium poreuse ;thèse doctorat en physique ;université Abou Bakr Balkaid Telemcen.
- [16].S.Marmi ; comportement à la corrosion des revêtementsà base de nikel et de chrome sur des substrats de cuivre ; thèse doctorat ; université de Mohamed khiderh-Biskra
- [17].F .A .Maller,O .M. Magnussen,R.J.Behm, phys .Rev .lett.77 (1996) 3165.
- [18].S. Morin,A .lachenwitzer ,OM.Magnussen,RJ,Behm,phys .Rev .lett.83(1999)5066.
- [19].S.Jonthan ; contribution à l'électrode en milieu liquide ionique de tellure de bismuth en vue de son dopage, thèse doctorat. Université de lorraine.
- [20]. L. Achouri, étude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Thèse de master, université de badji mokhtar- annaba, (2017).
- [21].F. Liu, C. Huang, Y. Lai.Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) L129-L133
- [22]. Centre d'information du Cuivre, laitons et alliages 17, Rue Hamelin ; 75016 PARIS.
- [23]. H.Mayet ; étude de la corrosion par piqures des alliages d'aluminium par l'analyse des fluctuations de courant et de potentiel à l'abandon .Thèse science et Génie des matériaux. Grenoble: Institut national polytechnique de Grenoble, 1992, 172 p
- [24].B.Gabriel,L.SEM. Auser's Manual for Materials science, Ohio: American society for metals, 1992, 23p.
- [25].W.Joseph .Analytical electrochemistry, Thirdedition, John Wiley &sons, Inc; 2006.
- [26].Franges,Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimique de nouveaux oxydes de manganèses pour électrode positives d'accumulateurs au lithium, thèse de doctorat, université paris 6(2001).
- [27].AJ.Bard and LR. Faulkner, electrochemical methods: Fundamentals and application .2001: John Miley &Son, Inc.
- [28].Reide; R.A.Ryder and I.Wagner,Internal corrosion of water Distribution Systemes, American water works Association Research Foundation & DVGW-Technologiezentrum wasser,second Edition .American water works Association, Denver, CO, 1996.
- [29].C.Gabriell, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances,techniques de l'ingenieur.PE 2210.

- [30].C.Fernandez-Sanchez; CJ. Mc Neil and K .Rawson,Electrochemical impedance spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development .Trends in Analytical chemistry, 2005.24(1):p.37-48.
- [31].C.Gabrielli ;M Kaddam ;H Takenouti ; VU Quang Kinh ;F. Bourelief ,the relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique .electrochemical Acta ,1979 vol 24,p.61-65.
- [32].Skoog,D.A,F.I, Holler et T.A Nieman,principales of instrumental Analysis,FiFth, Edition ,saunders college publishing(1998).
- [33].L . Beaunier, M.Froment, J.Klein, Bordas, paris (1990) pp.65-107.
- [34].M.R .Boudchicha, thèse de Magister .université de Constantine(1999).
- [35].J .Barraud, ‘principe de Radiocristallographie, Masson et cie, paris, (1960).
- [36].C.A.Cartro Ruiz, Evaluation de nouveaux électrolytes à base de liquide ioniques protique en supercapacités asymétrique de type MnO_2 /Carbone .Thèse doctorat,université de Montréal(2012).
- [37].N.Idiri, élaboration d'électrodes modifiées à base des nanoparticules dans une matrice polypyrrole. Mémoire magister. Application en électrochimie.
- [38].J.Muller, étude électrochimiques et caractérisation des produits de corrosion formée à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate.Thèse de doctorat, Université de paris ,2010.
- [39].P.CLAES ; electrochimica Acta ,19(1974)37-41C
- [40].C.S.Barrelt.Structure des métaux.Paris(1957)397.
- [41].M.Von.Laue reproduction des articles originaux de M.Von.Laue et ses collaborateurs dans : Naturwissenschaften, 16(1952)361.
- [42].W.L.Bragg,Macmillan.New York,1(1934)18.
- [43].A. Fouchet, Croissance et caractérisations de films minces de ZnO et ZnO dopé cobalt préparés par ablation laser pulsé. Thèse de doctorat, université de Caen, (2006).
- [44] S. Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS) préparées par bain chimique (CBD).Thèse de magister, université Constantine, (2009).
- [45].R.Delhez,H.De.Keijser & E.J Mittemeijer,Fresenius.Z.Anal.chem, (1982) p.312.
- [46].V.Hauk end ch.Genzel,structural and Residuals stress Analysis by non destructive Methods.Elsevier, (1997) p.434
- [47].J. Faerber, Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique, Memento IPCMS (2004

- [48] A. J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*", John Miley & sons, Inc., 2001
- [49] S. Reider; R. A. Ryder and I. Wagner, *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, Second Edition. American Water Works Association, Denver, CO, 1996
- [50] C. Gabrielli, "Méthodes électrochimiques Mesures d'impédances", techniques de l'ingénieur, PE 2210
- [51] C. Fernandez-Sanchez; CJ. McNeil and K. Rawson, *Trends in Analytical Chemistry*", 24-1 (2005), p. 37
- [52] C. Gabrielli et al, *Electrochimica Acta*, vol. 24 (1979), p. 61

Chapitre III

Synthèse des travaux réalisés dans la littérature

Introduction :

Dans ce chapitre nous allons exposer une étude comparative des résultats expérimentaux sur l'électrodéposition des alliages Zn-Ni ; Zn-Co et Zn-Ni-Co sur l'acier en absence et en présence des additifs (Acide sulfanilique et la gélatine), par différentes méthodes électrochimiques.

III.1. Optimisation des conditions expérimentales d'électrodéposition :

Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'élaboration des films des alliages Zn-Ni et Zn-Ni-Co est composé d'une cellule à trois électrodes : une électrode auxiliaire de platine, une électrode de référence au calomel saturée (ECS) et une électrode de travail constituée d'une plaque d'acier ordinaire.

N.Eliaze utilise un bain acide constitué de $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, acide sulfanilique $AS(NH_2C_6H_4SO_3H)$ et de la gélatine à une température ambiante. Les potentiels standards de Zn, Ni et Co sont -0,76, -0,25 et 0,28 V respectivement.

Le tableau suivant résume la composition du bain de Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Ni-Co et les concentrations utilisées :

Tableau III.1 : composition et conditions des bains optimisés pour l'électrodéposition de Zn.

Concentration	Bain Zn-Ni	Bain Zn-Co	Bain Zn-Ni-Co
$ZnCl_2(M)$	0,37	0,29	0,37
$NiCl_2 (M)$	0,34	-	0,34
$CoCl_2(M)$	-	0,04	0,04
$C_6H_7NON_3S(M)$	0,03	0,06	0,03
Gélatine (g. L ⁻¹)	7	5	7
pH	3,5	3,5	3,5
T (°C)	30	30	30
$i(mA\ Cm^{-2})$	30	20	40

III.2. Etude cinétique par voltammétrie cyclique :

III.2.1. Effet des additifs :(gélatine et AS) :

- Pour l'alliage Zn-Ni :

La **figure.III. 1a (verte)** montre des voltamogrammes cycliques obtenus dans le système Zn sur une électrode en Pt. Sans additifs, le dépôt Zn a commencé à environ -1,15 V, tandis que

le dégagement d'hydrogène a commencé à environ $-1,4$ V (c2). Des études antérieures ont montré que pour la réduction du zinc le processus est contrôlé par transport de masse [1]. La détection de plusieurs pics lors de l'oxydation électrochimique des alliages a été attribuée à l'oxydation séquentielle de différentes phases [2]. En conséquence, le balayage anodique de la **figure.III.1a(verte)** montre un épaulement de $-0,7$ V (a'1) et deux pics qui apparaissent à $-0,5$ V (a2) et $-0,3$ V (a1) correspondant à la dissolution de Zn à partir d'un alliage Zn-Ni et à la dissolution de la matrice de Ni poreuse à gauche après la dissolution préférentielle du Zn, respectivement.

D'après la **figure.III. 1a (verte)**, on peut noter aussi au balayage inverse à $-1,4$ V, deux croisements sont apparus, connus sous le nom de nucléation surpotentiel (E_{η}) à $-1,15$ V et le potentiel de codéposition (E_{co}) à $-1,1$ V. L'apparence de ces deux croisements est caractérisée des processus qui impliquent la nucléation d'une nouvelle phase [1].

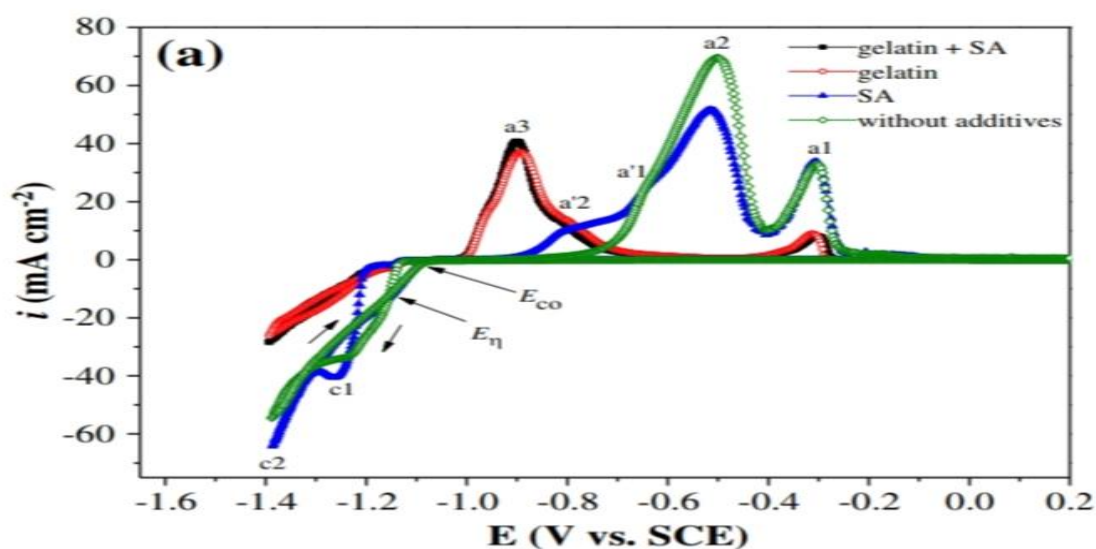


Figure.III.1. Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Ni sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, pH= 3,5 ; T=30°C, V=10 mV s⁻¹.

L'ajout d'AS (**figure.III.1a (bleu)**) a modifié le potentiel de dépôt dans le sens négatif, à partir d'environ $-1,21$ V (c1). Le surpotentiel associé avec le pic (c1) peut être déterminé comme $\eta = E_{c1} - E_{co}$ [1]. Par conséquent, ils sont obtenus quand cette surtension passe de $-0,16$ V à $-0,19$ V en raison de l'ajout d'AS. Cette constatation suggère que l'AS agit comme un obstacle pour une décharge d'ions métalliques à l'interface. Dans le balayage anodique, un

épaulement est apparue à $-0,8\text{V}$ (a'2). La présence de gélatine a changé la forme des voltammogrammes de deux manières (**figure. III. 1a (rouge)**):

1. Le potentiel de dépôt était décalé vers une valeur légèrement moins négative (à partir d'environ $-1,13\text{V}$) tandis que la densité du courant de dépôt a diminué.
2. l'intensité de pic (a1) a été réduite à 5 mA cm^{-2} , le pic (a2) a disparu et un nouveau pic (a3) apparaît à $-0,89\text{V}$.

Ainsi, la présence de gélatine dans le bain a entraîné un changement de la teneur en phase dans le revêtement d'alliage, sa faible concentration dans le bain devrait l'empêcher d'agir comme agent complexant. Ainsi, il semble que la gélatine a affecté le processus de dépôt par adsorption préférentielle à la surface de la cathode. Donc l'effet de la gélatine était plus prononcé que celle d'AS dans le bain contenant ces deux additifs

- **Pour l'alliage Zn-Co :**

Dans le cas du système Zn-Co (**Figure.III.1 b**). Sans additifs [(**figure.III.1.b(verte)**)], le dépôt a commencé vers $-1,18\text{V}$ (pic c1), similaire à celui de Zn-Ni. Il semble donc que le potentiel de dépôt ait été principalement dicté par Zn. Dans le balayage anodique, le système Zn-Co était différent du Zn-Ni, révélant trois pics. Le pic large à $-0,9\text{V}$ (entre a'2 et a3), Pic (a2) à $-0,59$ et Le pic (a1) à $-0,44\text{V}$.

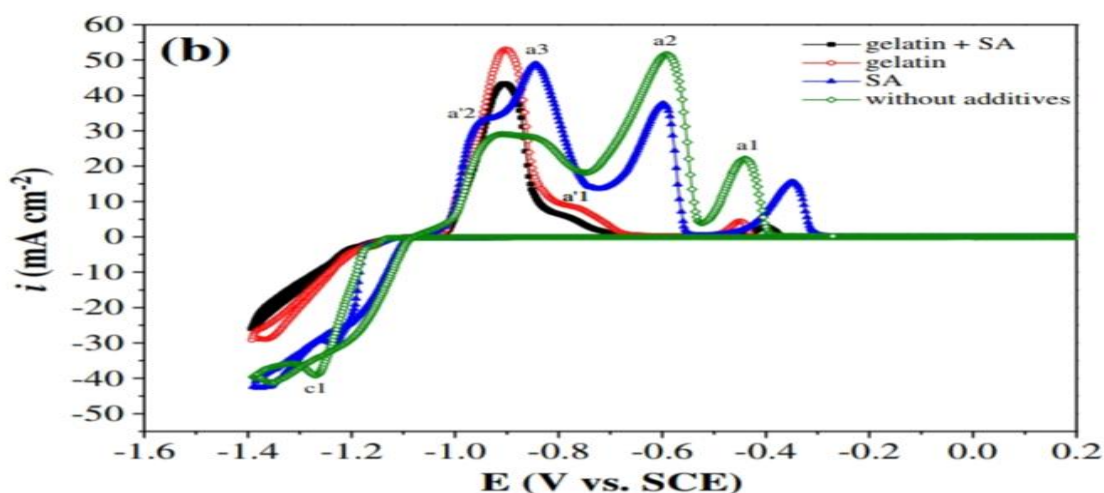


Figure.III.1b: Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Co sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, $\text{pH}= 3,5$; $T=30^\circ\text{C}$, $V=10\text{ mV s}^{-1}$.

Lorsque AS a été ajouté (**figure.III.1b (bleu)**), le dépôt a commencé vers -1.18V . Le premier pic d'oxydation a évolué en un épaulement a'2 et un pic (a3) à $-0,85\text{V}$. Alors que le pic (a2) est resté près de $-0,59\text{V}$, pic (a1) a été déplacé à $-0,35\text{V}$ (indiquant peut-être la

dissolution du Co pur). La présence de SA a augmenté l'intensité de a'2-a3 (35 mA cm^{-2} , 50 mA cm^{-2}) par rapport à a2 et a1 (32 mA cm^{-2} ; 15 mA cm^{-2}). La présence de gélatine (**figure.III.1b. (rouge)**) Dans le bain a changé l'apparence des voltammogrammes significativement. Quand c'était le seul additif dans le bain, le potentiel de dépôt a été déplacé à $-1,16 \text{ V}$ et la densité du courant de dépôt a été réduite. Un potentiel de dépôt similaire était apparent lorsque les deux additifs (la gélatine et l'AS) étaient présentes (**figure.III.1b (noire)**).

Dans le balayage anodique, un épaulement à a'1 est apparu, tandis que le pic a2 a disparu. Le pic a1 était à $-0,45 \text{ V}$ lorsque la gélatine était présente seule (**figure.III.1b (rouge)**) et à $-0,40 \text{ V}$ lorsque la gélatine et l'AS étaient présents (**figure.III.1b (noire)**). Les changements dans les intensités lorsque la gélatine a été ajoutée au bain, indique que les revêtements sont devenus plus riches en Zn. Donc l'effet de la gélatine était plus prononcé que celui d'AS dans le bain contenant ces deux additifs.

- Pour l'alliage Zn-Ni-Co :

La **figure.III.1c** montre le voltammogramme cyclique obtenu pour Zn-Ni-Co. Ce voltampérogramme est similaire à celui du Zn-Ni (**Figure.III.1a**) que de celle de Zn-Co (**Figure.III. 1b**). Sans aucun additif (**figure.III.1c (verte)**), le potentiel de dépôt était aux alentours de $-1,17 \text{ V}$. Deux pics d'oxydation sont apparus: a2 à $-0,52 \text{ V}$ et a1 à $-0,29 \text{ V}$.

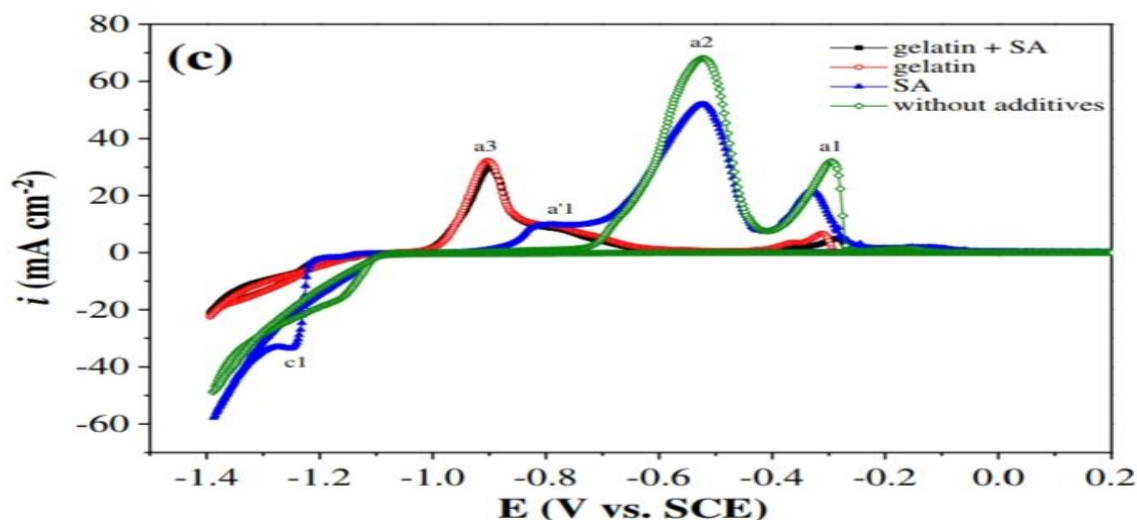


Figure.III.1c. Voltammogrammes cycliques de l'alliage Zn-Ni-Co sur le Pt, démontrant les effets de la gélatine et de l'AS, $\text{pH}= 3,5$; $T=30^\circ\text{C}$, $V=10 \text{ mV s}^{-1}$.

L'ajout de l'AS(**figure.III.1c (bleu)**) a changé le potentiel de dépôt à $-1,25\text{V}$, représentant ainsi une polarisation cathodique. Le potentiel est donc passé de $-0,05\text{ V}$ à $-0,17\text{ V}$. Un épaulement anodique a1 est apparu vers $-0,82\text{ V}$. Les intensités des pics (a2) et (a1) (50 mA cm^{-2} et 18 mA cm^{-2}) ont été réduites, tandis que le pic (a1) ($-0,3\text{V}$) était également déplacé vers un potentiel plus négatif. La présence de gélatine (**figure.III.1c.(rouge)**) a changé le comportement dans ce système aussi. Le potentiel de dépôt était d'environ $-1,15\text{ V}$. Un pic d'oxydation a3 est apparu à $-0,90\text{ V}$. Un pic de doublet est apparu à $-0,36\text{ V}$ et $-0,31\text{ V}$ lorsque la gélatine était le seul additif et lorsqu'il est associé avec l'AS (**figure.III.1c.(noire)**), le pic d'oxydation est apparu à $-0,28\text{ V}$.

III.2.2. Effet de la température :

Dans ce travail, il a été observé que la teneur en métal du groupe du fer dans le revêtement diminuait au fur et à mesure que la température du bain augmentait dans les trois systèmes. Ce comportement indique que l'électrodéposition dans cette étude est, au moins partiellement, contrôlée par le transport de masse (qui est plus probable à des densités de courant élevées). Brenner[3] a noté que, comme la température du bain a augmenté, la polarisation cathodique diminue tandis que la diffusion favorise une augmentation du contenu du métal moins noble (Zn). Par conséquent, il est probable que la température affecte la distribution de complexes des métaux du groupe du fer (avec AS ou avec de la gélatine), ou l'adsorption de la gélatine à la surface de la cathode.

III.2.3. Effet de la densité de courant :

À chaque densité de courant, la concentration de Ni dans le revêtement était plus élevée que celle de Co. Comme les masses atomiques et les potentiels standards des deux éléments sont similaires, la concentration plus élevée de Ni dans le revêtement par rapport au Co peut être associée à la concentration d'anciens ions en solution. Les deux concentrations de Ni et Co dans l'alliage ternaire ont augmenté au fur et à mesure que la densité du courant est augmentée. De plus, pour chaque densité de courant, la concentration de chaque élément de l'alliage ternaire était plus élevée que son correspondant à la concentration dans l'alliage binaire. Cela signifie qu'il pourrait y avoir un effet catalytique.

La **figure.III.2** montre la dépendance des densités partielles de courant de Zn, Ni et Co de la densité du courant appliqué. Il est évident que dans tous les cas, les densités du courant partiel augmentent avec l'augmentation de la densité du courant appliqué. La densité du courant

partielle de Zn dans le cas de l'alliage ternaire a diminué par rapport à celui dans le cas des alliages binaires, Cela indique la possibilité d'un effet catalytique de Ni sur Co et vice versa.

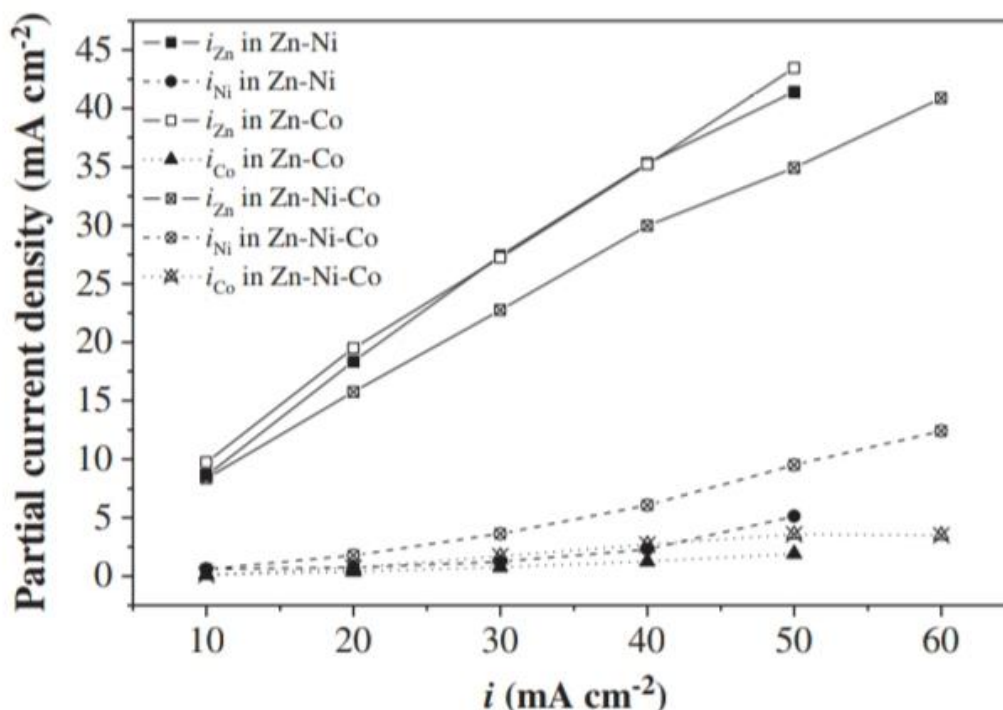


Figure.III.2 : Les densités du courant partielle de Zn, Ni et Co en fonction de la densité du courant appliqué, pH = 3,5 et T = 30°C sur l'acier de surface de 25 cm².

III.3. Caractérisation des dépôts

III.3.1. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La **Figure.III.3 (a, b, c)** représente la morphologie des dépôts des Alliages de Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co. Ces revêtements contiennent 3,8% en poids de Ni, 1,7% en poids de Co et 14,4% en poids de Ni 6,4% en poids de Co. Dans tous les cas, les revêtements semblent assez uniforme et ne contiennent pas de fissures. Le revêtement Zn-Ni (**Figure.III.3a**) montre une croissance dendritique qui indique un processus d'électrocristallisation contrôlé par transport de masse. Le revêtement Zn-Co (**Figure.III.3b**) présente également une croissance dendritique, mais avec des branches disposées en forme pyramidale. La morphologie de surface du revêtement Zn-Ni-Co (**Figure.III.3c**) est très différente et se compose de barres rectangulaires.

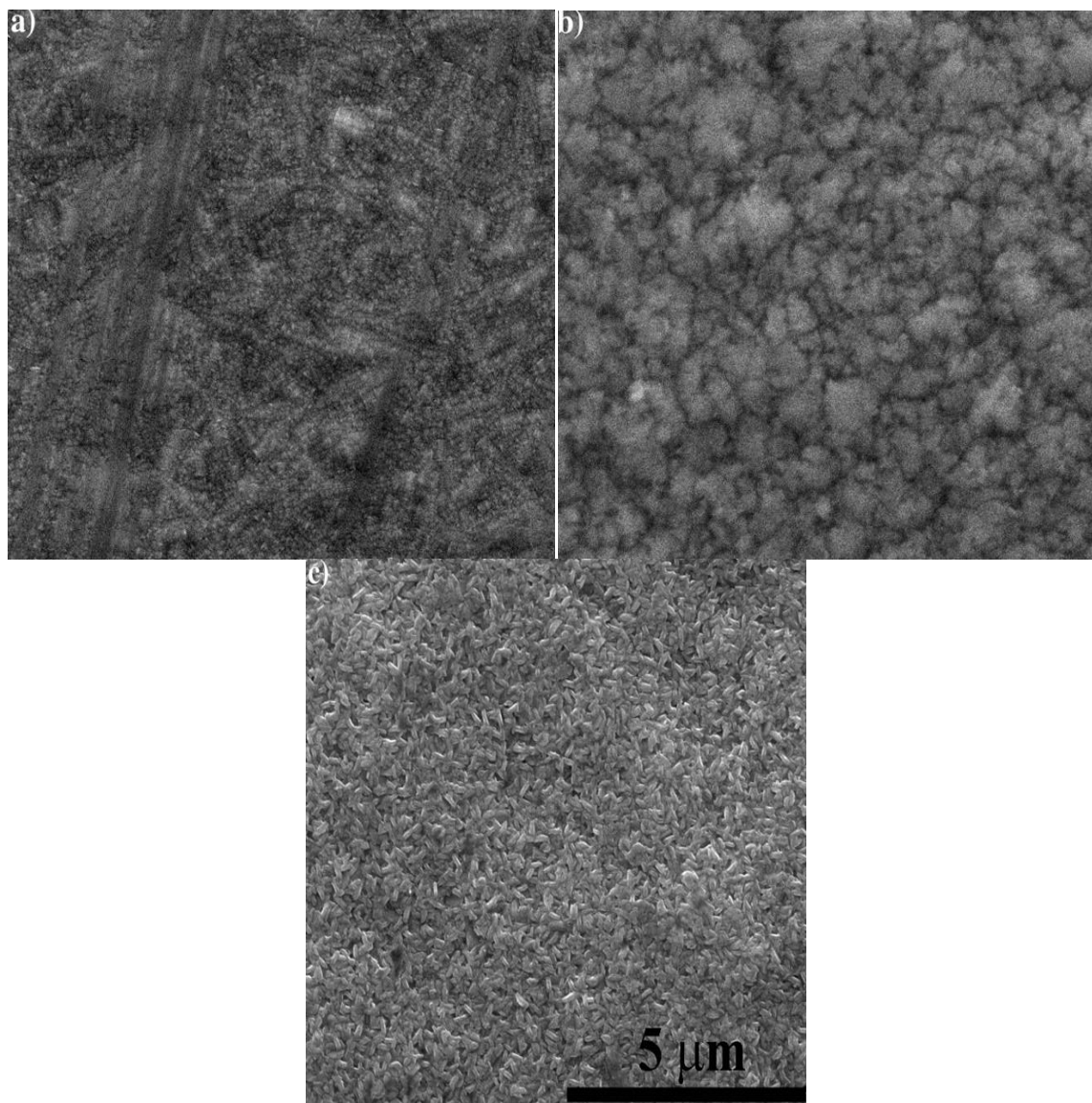


Figure.III.3 : Images MEB des alliages à des densités de courant optimisées (a) Zn-Ni ($i=30 \text{ mA cm}^{-2}$), (b) Zn-Co ($i=20 \text{ mA cm}^{-2}$) et (c) Zn-Ni-Co ($i=40 \text{ mA cm}^{-2}$).

III.3.2. Analyse par diffraction des rayons X :

La **figure.III.4** montre le diffractogramme des rayons X des alliages Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co sur l'acier ordinaire. Toutes les réflexions pourraient être liées soit au fer (à partir du substrat en acier) ou aux phases η et γ . Cette constatation est appuyée par les données de voltampérométrie cyclique (**figure.III.1**), selon lesquelles ces phases se sont formées dans des bains contenant à la fois de la gélatine et de l'AS. Cependant, sur la base de l'interprétation des pics anodiques dans le voltammogramme cyclique, il ne peut être exclu que certains des pics indexés comme η sont en fait du Zn pur. Dans le cas du revêtement Zn-Co, des reflets

plus intenses du substrat de fer ont été observés. Le DRX du revêtement Zn-Ni-Co est différent de celui du revêtement d'alliage binaire, l'intensité de η est devenue la plus élevée. Ce changement de contenu de phase peut être responsable de la différence de résistance à la corrosion.

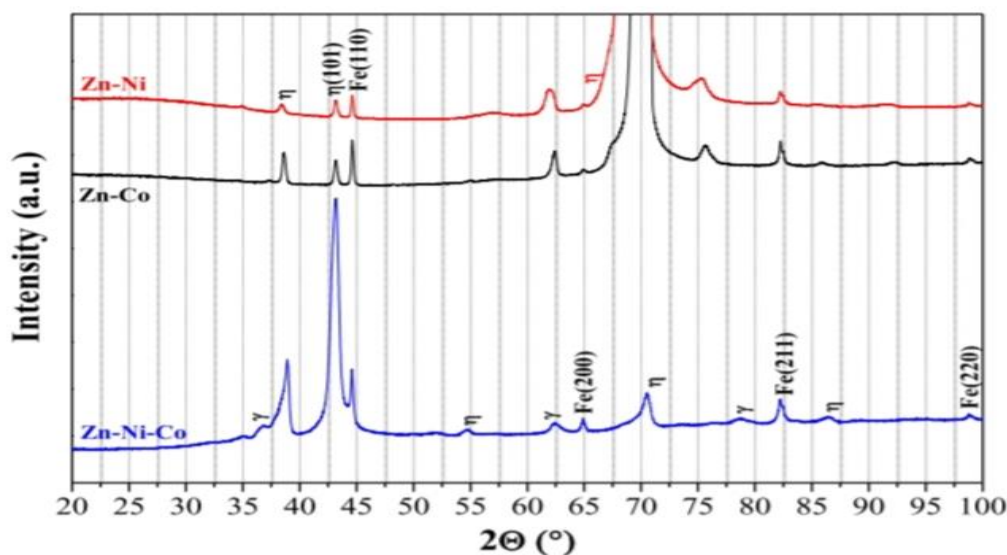


Figure III. 4. diffractogramme des rayons X de Zn-Ni ($i = 30 \text{ mA cm}^{-2}$), Zn-Co ($i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$) et de l'alliage Zn-Ni-Co ($i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$) sur l'acier.

III.3.3. Résistance à la corrosion :

Les données sur le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (i_{corr}) et la vitesse de corrosion (CR) des alliages Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co ont été résumés dans les **Tableaux III. 2, III.3 et III.4** respectivement.

Tableau III.2 : Les effets de la densité du courant sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté de revêtement de Zn-Ni, ainsi que sur leurs caractéristiques de corrosion

$i(\text{mA cm}^{-2})$	W(mg)	VHN	t (μm)	E_{corr} (-V vs .SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	CR ($\mu\text{m.an}^{-1}$)
10	93.2	172	7.6	1.063	39.5	567
20	193.1	197	15.9	1.083	31.7	455
30	289.6	220	20.5	1.142	14.9	214
40	379.8	214	25.0	1.097	18.0	258
50	467.7	205	27.8	1.089	36.4	522

Tableau III.3 : Les effets de la densité du courant appliqué sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté des revêtements de Zn – Co, ainsi que sur leurs caractéristiques de corrosion.

$i(\text{mA cm}^{-2})$	W(mg)	VHN	t (μm)	E_{corr} (-V vs .SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	CR ($\mu\text{m.an}^{-1}$)
10	99.7	150	5.4	1.119	32.3	467
20	201.5	160	10.5	1.081	9.5	138
30	283.9	175	15.5	1.129	9.4	148
40	369.4	180	20.2	1.119	15.8	229
50	459.1	160	24.9	1.106	28.2	408

Tableau III. 4 : Les effets de la densité du courant sur le gain de masse, l'épaisseur et la dureté des revêtements de Zn-Ni-Co, et sur leurs caractéristiques de corrosion

$i(\text{mA cm}^{-2})$	W(mg)	VHN	t (μm)	E_{corr} (-V vs .SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	CR ($\mu\text{m.an}^{-1}$)
10	91.2	146	8.6	1.259	14.7	212
20	182.8	164	13.6	0.773	3.0	43
30	280.0	186	18.4	0.702	2.2	31
40	384.5	204	22.2	0.687	1.4	20
50	474.3	218	26.8	0.736	1.9	28
60	560.5	214	30.4	0.837	2.8	41

Dans le cas de l'alliage Zn-Ni déposé à $i=30 \text{ mA cm}^{-2}$, le taux de corrosion le plus faible ($214 \mu\text{m.an}^{-1}$). La différence du potentiel de corrosion des différents revêtements a été au maximum de 79 mV. Dans le cas des alliages Zn-Codéposés à $i=20 \text{ mA cm}^{-2}$, le taux de corrosion est plus bas ($138 \mu\text{m. an}^{-1}$). La différence maximale entre les potentiels de corrosion réduite à 48 mV. L'alliage ternaire Zn-Ni-Co a montré des performances de corrosion améliorées, avec le taux de corrosion le plus faible ($20 \mu\text{m.an}^{-1}$) et le plus noble (moins négatif) potentiel de corrosion pour les revêtements déposés à $i=40 \text{ mA cm}^{-2}$. Dans le cas de l'alliage ternaire, le potentiel de corrosion a été le plus sensible à la densité de courant à laquelle le revêtement a été déposé.

Selon les **tableaux III.2, III.3 et III.4**, il est évident que les taux de corrosion minimaux ne correspondent pas à la teneur la plus élevée de l'élément le plus noble (métal du groupe du fer) dans le revêtement ni à l'épaisseur de revêtement la plus élevée. La raison pour laquelle les revêtements déposés à des densités de courant élevées présentent une résistance à la corrosion inférieure est qu'ils avaient un niveau de porosité plus élevé.

III.3.4. Mesure par impédances électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique utilisée pour classer les revêtements, évaluer les réactions, quantifier la dégradation du revêtement et prévoir la durée de système revêtement/métal. Elle a été utilisée, par exemple, pour surveiller la corrosion de films de cobalt revêtue de polymère [15,16].

La **Figure.III.5** montre le diagramme de Nyquist des trois alliages dans une solution de NaCl à 5%, où $Z'(\omega)$ et $Z''(\omega)$ sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance mesurée, respectivement, et ω est la fréquence angulaire (obtenue à l'aide du **Logiciel ZSimpWin 3.21**).

Avec :

R_s : la résistance de la solution.

C_c : la capacité de revêtement.

R_{po} : la résistance de la couche poreuse.

R_{ct} : la charge résistance de transfert.

C_{dl} : la capacité double couche.

La résistance de la solution était presque identique dans tous les cas, dans les mêmes conditions (chimie des bains et configuration des cellules). Un accord raisonnablement bon a été obtenu entre les spectres mesurés et ajustés, soutenant le modèle d'échelle dans la **Figure.III.5**. Les graphiques de Nyquist mesurés révèlent deux processus de relaxation, l'un dans la haute et l'autre dans la basse fréquence intervalle.

L'impédance nettement plus élevée et plus grand diamètre du demi-cercle (non fini) dans le cas de l'alliage ternaire reflètent sa résistance à la corrosion plus élevée, qui peut être liée à un changement dans la capacité du revêtement. L'impédance capacitive aux hautes fréquences est bien liée à l'épaisseur et à la constante diélectrique du revêtement. La diminution de cette constante pour l'alliage Zn-Ni-Co reflète son résistance à la corrosion. Aucun processus limité à diffusion, sous forme de l'impédance de Warburg n'était évidente. La pente pour les alliages ternaires était beaucoup plus élevée que les pentes correspondantes à des droites pour les

alliages binaires Zn-Ni et Zn-Co. Cela implique également que la protection à la corrosion du Zn-Ni-Co est supérieure à celle du Zn-Ni ou du Zn-Co.

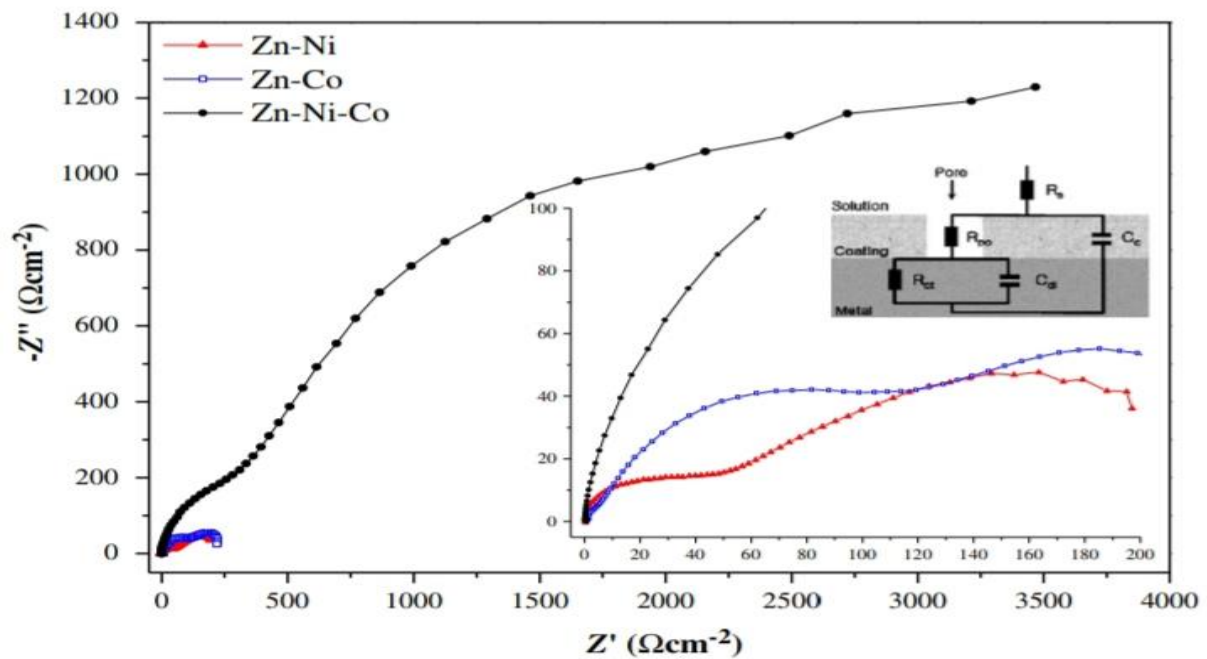


Figure.III. 5. Spectres de Nyquist des revêtements de Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co, chacun déposé à ses paramètres de traitement optimaux.

III.3. 5. L'épaisseur et la dureté des revêtements :

L'épaisseur de tous les systèmes de revêtement d'alliage augmente avec la densité du courant appliquée (Tableaux III.2 et III.4). On s'attend à une augmentation de l'épaisseur lorsque l'effet Faradique (EF) est essentiellement constant. D'autre part, la dureté, augmente avec la densité du courant jusqu'à un pic valeur puis diminue (Tableaux III.2 et III.4). La dureté maximale du Zn-Ni et Zn-Ni-Co a été similaire et légèrement supérieur à celle de Zn-Co.

Références bibliographiques :

- [1] P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005)217.
- [2] G. Trejo, R. Ortega, Y. Meas, E. Chainet, P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 373.
- [3]. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. II, Academic Press, New York, 1963.
- [4]. S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė, A.Selskis, E. Juzeliūnas, *CHEMIJA* 19 (2008) 25.
- [5] K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, K. Matsudo, *J. Electrochem. Soc.*128 (1981) 2081.
- [6] H. Yan, J. Downes, PJ Boden, SJ Harris, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1577.
- [7] FJ. Fabri Miranda, OE Barcia, SL Diaz, OU Mattos, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 41(1996) 1041.
- [8] E. Gómez, E. Vallés, *J. Electroanal. Chem.* 397 (1995) 177.
- [9]. R. Valotkienė, K. Leinartas, D. Virbalytė, E. Juzeliūnas, *CHEMIJA* 12 (2001) 236.
- [10] ME Bahrololoom, DR Gabe, GD Wilcox, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C144.
- [11] S. Chandra, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. II, New Age InternationalÉditeurs, New Delhi, (2006)132.
- [12] R. Valotkienė, K. Leinartas, D. Virbalytė, E. Juzeliūnas, *CHEMIJA* 12 (2001) 236.
- [13] N. Eliaz, E. Gileadi, dans: CG Vayenas (Ed.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, New York, 42 (2008) 191.
- [14]. MF Mathias, TW Chapman, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1408.
- [15]. NJ Cantini, DB Mitton, N. Eliaz, G. Leisk, SL Wallace, F. Bellucci, GE Thompson, RM Latanision, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 275.
- [16]. DB Mitton, SL Wallace, NJ Cantini, F. Bellucci, GE Thompson, N. Eliaz, RM.Latanision, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) B265.

Conclusion Générale

Conclusions générale :

Ce travail de recherche a été consacré essentiellement à l'étude théorique de l'effet des additifs sur l'électrodéposition des alliages à base de Zinc sur substrat en acier doux. Cette étude a permis de lier l'ajout des additifs de différentes natures sur le processus de l'électrodéposition, la morphologie et la structure de ces alliages.

Les revêtements de Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co ont été électrodéposés sur acier doux dans un bain de chlorure acide contenant de l'acide sulfanilique (AS) et la gélatine. Les effets de la composition du bain, la densité du courant appliqué et la température du bain sur l'efficacité faradique, les densités du courant partiel de dépôt ainsi que sur la composition du revêtement, la dureté et l'épaisseur ont été étudiées. Il a été conclu que:

- Dans tous les cas, le rendement faradique était supérieur à 90%
- Au fur et à mesure que la densité du courant appliqué augmente ou que la température du bain diminue, la concentration du métal plus noble (groupe du fer) dans le revêtement augmente.
- Les deux concentrations de Ni et Co dans l'alliage ternaire ont augmenté avec la densité du courant appliqué. Comparant entre les systèmes Zn-Ni et Zn-Co, à chaque densité de courant la concentration de Ni dans le revêtement était supérieure à celle de Co. Cela peut être attribué à la concentration plus élevée d'anciens ions en solution.
- Pour chaque densité de courant, les concentrations de Ni et Co dans l'alliage ternaire ont été plus élevées que leurs concentrations dans les alliages binaires. Par conséquent, le nickel et le cobalt ont eu un effet catalytique.
- L'épaisseur de tous les revêtements augmente au fur et à mesure que la densité du courant appliqué augmente. Les revêtements Zn-Ni étaient plus épais que les revêtements Zn-Co.
- La dureté du revêtement a augmenté avec la densité du courant à une valeur importante, puis a diminué. La dureté maximale du Zn-Ni et des alliages Zn-Ni-Co étaient similaires, et légèrement supérieures à celle de Zn-Co.
- Le taux de dépôt de Zn a été fortement influencé par la limitation du transport de masse à des densités de courant appliquées élevées, tandis que le taux de dépôt de Ni et Co ne l'étaient pas.
- La composition du revêtement était très probablement régie par adsorption de gélatine

et d'AS à la surface de la cathode. L'effet de la gélatine était plus prononcé que celui de l'AS dans le bain contenant ces deux additifs.

- Les concentrations élevées du métal moins noble (Zn) dans les revêtements reflètent une codéposition dans les trois systèmes. Le meilleur modèle pour expliquer ce comportement est basé sur la grande différence entre les densités de courant d'échange de Zn et les métaux du groupe du fer (le premier étant beaucoup plus important).

- la spectroscopie d'impédance a montré que la vitesse de corrosion des revêtements d'alliage ternaire Zn-Ni-Co étaient environ 10 fois plus faibles en NaCl à 5% à 25°C que celle du Zn-Ni et 7 fois inférieures à celle de Zn-Co. Le potentiel de corrosion d'alliage ternaire était moins négatif. Pour l'électrodéposition à pH=3,5 et T=30°C, la densité du courant de dépôt appliqué de 20, 30 et 40 mA cm⁻² a donné la plus haute résistance à la corrosion du Zn-Co, Zn-Ni et Zn-Ni-Co, respectivement.

Résumé :

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude théorique des effets des additifs sur les caractéristiques électrochimiques, morphologiques et structurales des alliages Zn-Ni, Zn-Co et Zn-Ni-Co déposés sur un substrat d'acier à partir d'un bain acide de chlorure, contenant de l'acide sulfonique (AS) et de la gélatine. Ces additifs ont changé le contenu de phase dans les revêtements, probablement du fait de leur adsorption à la surface de la cathode. L'effet de la gélatine était plus prononcé que celui de l'AS. Au fur et à mesure que la densité de courant augmente la température du bain est abaissée, cela entraîne une augmentation de la concentration du métal le plus noble dans le revêtement, des concentrations de Ni et Co dans l'alliage ternaire et de l'épaisseur de tous les revêtements. Le taux de dépôt de Zn a été fortement influencé par la limitation du transport de masse à hautes densités de courant, alors que les taux de dépôt de Ni et Co ne l'étaient pas. La polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que la résistance à la corrosion des revêtements d'alliage ternaire Zn-Ni-Co est supérieure à celle du Zn-Ni et à celle du Zn-Co. L'alliage ternaire Zn-Ni-Co peut ainsi remplacer les alliages classiques de Zn-Ni et Zn-Co dans une variété d'applications.

Mots clés : électrodéposition, morphologie, alliage, l'acide sulfonique (AS), la gélatine, additifs.

Abstract :

In this work, we are interested in the theoretical study of the effects of additives on the electrochemical, morphological and structural characteristics of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys deposited on a steel substrate from an acidic chloride bath, containing sulfonic acid (AS) and gelatin. These additives have changed the phase content in the coatings, possibly due to their adsorption to the surface of the cathode. The effect of gelatin was more pronounced than that of AS. As the current density increases the temperature of the bath is lowered, this leads to an increase in the concentration of the more noble metal in the coating, the concentrations of Ni and Co in the ternary alloy and the thickness of all coatings. The Zn deposition rate was strongly influenced by the limitation of mass transport at high current densities, while the Ni and Co deposition rates were not. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy have shown that the corrosion resistance of Zn-Ni-Co ternary alloy coatings is greater than that of Zn-Ni and that of Zn-Co. The Zn-Ni-Co ternary alloy can thus replace conventional alloys of Zn-Ni and Zn-Co in a variety of applications.

Key words: electrochemical, morphological, alloys, sulfonic acid (SA), gelatin, additives.